



XLIX OLIMPIADA CHEMICZNA

Komitety Główny

Olimpiady Chemicznej

ETAP II

ZADANIE LABORATORYJNE

W probówkach oznaczonych numerami 1-6 znajdują się wodne roztwory soli nieorganicznych, przy czym cztery z nich to roztwory pojedynczych substancji, a pozostałe to roztwory mieszanin. W skład mieszaniny wchodzi co najwyżej dwie substancje (występują w nich typowe jony co najwyżej trzech pierwiastków – nie licząc atomów tlenu i wodoru). W mieszaninie barwne są dwa kationy (barwny może być też kation i anion).

Uwaga! Roztwory mogą być silnie zakwaszone, kwas nie wprowadza do roztworu innych anionów niż obecne w badanych solach. Znaczne stężenie kwasu, np. solnego, może zmienić barwę roztworu poprzez zastąpienie wody w kompleksach metali jonami chlorkowymi. Badane roztwory mogą mieć też odczyn alkaliczny. Stężenie substancji nie jest jednakowe (nie jest jednak wyższe niż $0,2 \text{ mol/dm}^3$).

W skład związków nieorganicznych wchodzi następujące jony: chromu(III), miedzi(II), niklu(II), potasu, żelaza(III) oraz aniony: siarczanowy(VI), chlorkowy, manganianowy(VI), dichromianowy(VI) oraz chromianowy(III) (inaczej: tetrahydroksochromianowy(III)). Aniony zawierające metal występują w substancjach obok jonów potasu.

W probówkach oznaczonych literami A, B, C, D, E znajdują się roztwory wodne lub alkoholowe substancji organicznych. Substancjami tymi są: dimetyloglioksym, kwas chlorooctowy, kwas winowy, kwas askorbinowy, tymololoftaleina. Roztwory kwasów chlorooctowego i winowego

mają stężenie $0,2 \text{ mol/dm}^3$, pozostałe to roztwory 1%-owe. Kwas askorbinowy (witamina C) jest reduktorem.

Do dyspozycji masz następujące roztwory:

- na stanowisku indywidualnym:

- 1) NaOH, $0,5 \text{ mol/dm}^3$,
- 2) HNO₃, 1 mol/dm^3

- na stanowisku zbiorczym:

- 1) AgNO₃, $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- 2) Ba(NO₃)₂, 5%
- 3) KSCN, 5%
- 4) stęż. H₂SO₄
- 5) nadsiarczan amonu, stały

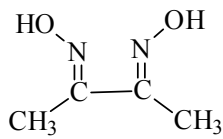
Na stanowisku indywidualnym znajduje się ponadto: 9 pustych probówek, 2 pipetki Pasteura, 3 papierki wskaźnikowe, tryskawka z wodą destylowaną

Na stanowiskach zbiorczych znajdują się dodatkowo: 2 pipety wielomiarowe, palnik gazowy.

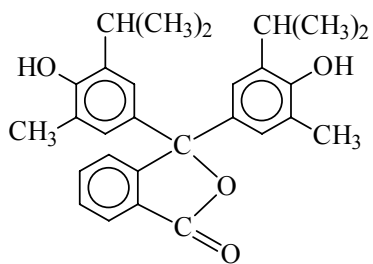
Rozważ, jakie jony mogą być w danym roztworze, a następnie przeprowadź odpowiednie reakcje i podaj jakie substancje nieorganiczne znajdują się w oznaczonych cyframi probówkach. Możesz posługiwać się roztworami substancji organicznych znajdujących się w probówkach oznaczonych literami. Dokonaj rozpoznania substancji organicznych na podstawie charakterystycznych reakcji z właściwymi związkami nieorganicznymi. Zapach i barwa własna substancji nie może być wystarczająca do identyfikacji substancji. Podaj dokładny opis toku rozumowania

Równania reakcji stanowiących podstawę identyfikacji zapisuj w sposób jonowy.

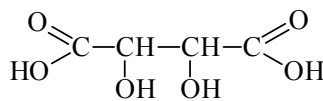
Uwaga! *Gospodaruj oszczędnie wydanymi roztworami, bierz do badań niewielkie porcje, rozcieńczaj je wodą destylowaną, obserwuj zmiany. Odczynniki używane do identyfikacji dodawaj po kropli, zwracaj uwagę na zachowanie się osadów i roztworu.*



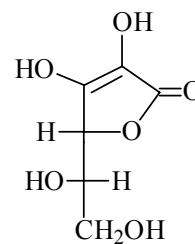
DIMETYLOGLIOKSYM



TYMOLOFTALEINA



KWAS WINOWY



KWAS ASKORBINOWY

Pamiętaj o konieczności zachowania bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz !

ROZWIĄZANIE ZADANIA

LABORATORYJNEGO

Przykładowy zestaw substancji nieorganicznych:

- | | | |
|---|-----------------------------------|--|
| 1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 3. CuCl_2 w HCl | 5. K_2MnO_4 |
| 2. FeCl_3 i CuCl_2 | 4. NiSO_4 | 6. KCrO_2 { $\text{KCr}(\text{OH})_4$ } |

Przykładowy zestaw substancji organicznych:

- | | | |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| A. dimetylogliksym | C. kwas winowy | E. tymoloftaleina |
| B. kwas chlorooctowy | D. kwas askorbinowy | |

Identyfikacja substancji nieorganicznych

W roztworach obojętnych i słabo kwaśnych zielona barwa roztworu może pochodzić od obecności w roztworze wodnym zielonych akwakompleksów niklu(II). Jako aniony mogą wystąpić siarczany(VI), chlorki i dichromiany(VI) (wraz z jonami K^+). Należy wziąć jednak pod uwagę, że zielone zabarwienie roztworu uzyska się z barwy niebieskiej i żółtej. Tak więc w roztworze mogą znaleźć się niebieskie jony miedzi(II) lub niebieskozielone jony chromu(III) i żółte jony żelaza(III), oraz pomarańczowy anion dichromianowy(VI). Należy przypuszczać, że to właśnie te jony wchodzi w skład mieszaniny. Informacja, że roztwory mogą być silnie kwaśne, nasuwa podejrzenie, że w roztworze mogą istnieć m.in. kompleksy chlorkowe (np. kompleksy chlorkowe miedzi(II) są żółtozielone), które mają inną barwę od akwakompleksów (otrzymanych po rozcieńczeniu badanego roztworu wodą).

W roztworach o odczynie alkalicznym może istnieć zielony jon manganianowy(VI), żółty jon chromianowy(VI) i zielony jon chromianowy(III).

1. Rozcieńczanie wodą i sprawdzanie odczynu:

Pobiera się 1 cm^3 badanego roztworu, i rozcieńcza wodą (ok. 5 ml) z tryskawki.

Probówki nr 1, nr 2 i nr 4 - odczyn lekko kwaśny, nie widać zauważalnych zmian podczas rozcieńczania.

Probówka nr **3** - mocno kwaśny odczyn i zmiana barwy z zielonej na niebieską podczas rozcieńczania świadczy o obecności miedzi(II) w postaci kompleksu chlorkowego. Brak po rozcieńczeniu zielonkawej barwy raczej wyklucza obecność Fe(III), zaś nie wyklucza obecności Cr(III). Wnioski te należy potwierdzić innymi reakcjami.

Probówka nr **5** - odczyn zasadowy roztworu sugeruje obecność jonu manganianowego(VI) lub chromianowego(III). Wyklucza obecność jonów metali dwu- i trójwartościowych oraz jonu dichromianowego(VI).

Probówka nr **6** - podobnie jak dla probówki nr **5**

2. Wykrywanie kationów, reakcje z NaOH:

Pobiera się 1 cm³ badanego roztworu, rozcieńcza wodą i dodaje po kropli roztwór NaOH

Probówka nr **1** - wytrąca się szarozielony osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Ciecz staje się klarowna, zielonożółta. Możliwa obecność Cr(III) i Cr(VI), należy wykluczyć obecność Fe(III), Ni(II) i Cu(II). Ponowienie próby z ograniczoną ilością NaOH może doprowadzić do wytrącenia wodorotlenku Cr(III), zaś Cr(VI) pozostanie w roztworze.

Probówka nr **2** - wytrąca się brunatny, kłaczkowaty osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Roztwór nad osadem jest bezbarwny. Możliwa obecność Fe(III), prawdopodobna Cu(II), choć nie można wykluczyć obecności Ni(II). Można wykluczyć obecność Cr(III), którego wodorotlenek rozpuszcza się w nadmiarze NaOH. Ponowienie próby z ograniczoną ilością NaOH może doprowadzić do wytrącenia Fe(III) (wodorotlenek żelaza(III) strąca się w środowisku słabo kwaśnym), zaś miedź(II) i nikiel(II) pozostają w roztworze. Selektywne strącanie Fe(OH)₃ zapewniłby bufor chlorooctanowy, sporządzony ze zmieszania 1cm³ kwasu chlorooctowego i 0,5 cm³ roztworu NaOH.

Probówka nr **3** - wytrąca się niebieski osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Świadczy to o obecności Cu(II), nie wyklucza obecności Ni(II). Wyklucza zaś obecność Cr(III) i Fe(III).

Probówka nr 4 - wytrąca się szarzielony osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Możliwa obecność Ni(II), nie wyklucza obecności Cu(II), wyklucza obecność Cr(III) i Fe(III).

Probówka nr 5, probówka nr 6 - po dodaniu NaOH - brak reakcji.

Dotychczasowe obserwacje pozwalają przypuszczać, że w probówkach 1, 2 mamy do czynienia z mieszaninami, tak więc w probówkach 3, 4, 5 i 6 są pojedyncze substancje. W probówkach 3 i 4 są barwne kationy Cu(II) i Ni(II), zaś w probówkach 5 i 6 barwne aniony manganianowy(VI) i chromianowy(III).

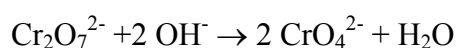
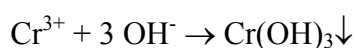
3. Rozdzielanie mieszanin i identyfikacja ich składników

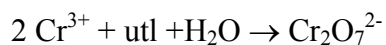
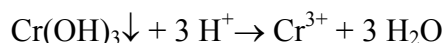
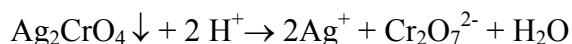
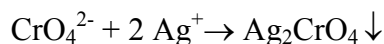
Probówka nr 1. Dodaje się po kropli rozcieńczony roztwór NaOH do odczynu obojętnego; po ogrzaniu wytrąca się szarzielony osad; ciecz nad osadem ma barwę żółtą. Po skoagulowaniu osadu ciecz odsysa się pipetką Pasteura do oddzielnej probówki. Obecność anionu chromianowego(VI) potwierdza się działając roztworem AgNO₃; wytrącanie brązowego chromianu(VI) srebra świadczy o obecności jonów chromianowych(VI). Po skoagulowaniu osadu odsysa się ciecz do badania na obecność jonów siarczanowych(VI), zaś osad zadaje się kwasem siarkowym(VI). Osad rozpuszcza się, roztwór staje się pomarańczowy od jonu dichromianowego.

Aniony siarczanowe(VI) wykrywa się za pomocą azotanu(V) baru, wytrącenie białego osadu siarczanu(VI) baru z roztworu zakwaszonego kwasem azotowym(V) świadczy o ich obecności.

Szarzielony osad, pozostały po oddzieleniu anionów chromianowych(VI) rozpuszcza się w kwasie siarkowym(VI). Otrzymany roztwór ma barwę niebiesko-zieloną, charakterystyczną dla jonów Cr(III), roztwór ten po dodaniu 2 kropli AgNO₃ i szczypty nadsiarczanu amonu podczas ogrzewania przechodzi w pomarańczowy jon dichromianowy

Zachodzą kolejno reakcje:





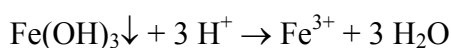
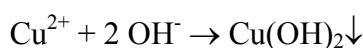
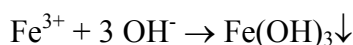
Wniosek: w próbówce nr 1 jest mieszanina siarczanu(VI) chromu(III) i dichromianu potasu.

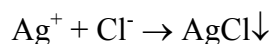
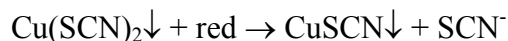
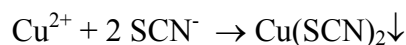
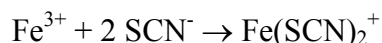
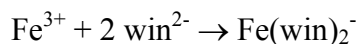
Probówka nr 2. Dodaje się po kropli rozc. roztwór NaOH do odczynu słabo kwaśnego. Roztwór mętnieje, po ogrzaniu wytrąca się brązowy osad wodorotlenku żelaza. Odsysam ciecz znad osadu i dodaję jeszcze NaOH. Wytrąca się niebieski osad wodorotlenku miedzi(II). Osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rozpuszcza się w kwasie azotowym(V) (żółtobrunatne zabarwienie roztworu). Część tego roztworu zadaje się kilkoma kroplami kwasu winowego, tworzy się kompleks winanowy żelaza(III) o barwie cytrynowożółtej. Dodanie NaOH nie wytrąca w tych warunkach wodorotlenku żelaza(III). Zadanie żółtobrunatnego roztworu żelaza(III) kwasem askorbinowym odbarwia roztwór na skutek redukcji żelaza(III) do żelaza(II).

Do wyjściowej próbki daje się kilka kropli KSCN, roztwór staje się czerwono-brunatny, żelazo(III) tworzy z jonami rodankowymi charakterystyczny czerwony kompleks, miedź zaś czarny rodanek miedzi(II). Po wprowadzeniu reduktora, jakim jest kwas askorbinowy, roztwór odbarwia się i wytrąca się biały osad rodanku miedzi(I).

Do wyjściowej próbki zakwaszonej kwasem azotowym(V), dodaje się AgNO_3 . Wytrąca się biały, serowaty, ciemniejący na świetle osad, co świadczy o obecności jonów chlorkowych. Natomiast negatywny wynik reakcji z azotanem(V) baru świadczy także o nieobecności jonów siarczanowych(VI).

Zachodzą kolejno reakcje:





Wniosek: w próbce nr 2 jest mieszanina chlorków żelaza(III) i miedzi(II).

4. Identyfikacja pojedynczych substancji

Probówka nr 3. Po reakcji z NaOH można podejrzewać obecność jonów Cu(II). Do niezbyt kwaśnego roztworu dodaje się kilka kropli rodanku. Powstaje czarny osad rodanku miedzi(II), roztwór brunatnieje, a po dodaniu kwasu askorbinowego szybko wytrąca się biały osad rodanku miedzi(I). Dimetylogliksym nie wytrąca osadu, co świadczy o nieobecności jonów niklu.

Dodatek kwasu winowego powoduje powstanie niebieskiego kompleksu z jonami miedzi(II), co zapobiega wytrącaniu się wodorotlenku miedzi(II) w reakcji z NaOH.

Na podstawie prób rozcieńczania i badania odczynu można podejrzewać obecność jonów chlorkowych, co potwierdza reakcja z AgNO₃.

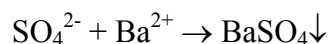
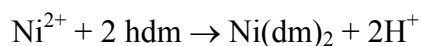
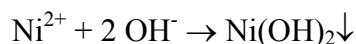
Reakcje - jak wyżej z jonami miedzi(II).

Wniosek: w próbce nr 3 jest chlorek miedzi(II) w kwasie solnym

Probówka nr 4. Po reakcji z NaOH można podejrzewać obecność Ni(II). Do słabo kwaśnego, niemal obojętnego roztworu dodaje się kilka kropli roztworu dimetylogliksymu. Wytrącenie różowego, kłaczkowatego osadu jednoznacznie identyfikuje jony niklu(II) i dimetylogliksym. Brak zabarwienia roztworu na kolor brunatny wyklucza obecność jonów Cu(II). Jony te tworzą z dimetylogliksydem kompleksy rozpuszczalne w wodzie.

Nie wykryto chlorków za pomocą AgNO_3 . Próbkę zadaje się kwasem azotowym, po czym dodaje się azotanu(V) baru. Wytrącanie białego osadu świadczy o obecności siarczanów.

Reakcje:



Wniosek: w próbówce nr 4 jest siarczan(VI) niklu(II).

Probówka nr 5. Po lekkim zakwaszeniu roztworu znika zielone zabarwienie, roztwór staje się mętny i przybiera barwę czerwonawą. Świadczy to o występowaniu jonów manganianowych(VI), które w takim środowisku ulegają reakcji dysproporcjonacji na tlenek manganu(IV) i jon manganianowy(VII). Roztwór ten pod wpływem kwasu askorbinowego odbarwia się, powstaje słabo zabarwiony jon Mn(II). Jon manganianowy(VI) lub MnO_2 można utlenić za pomocą nadsiarczuanu amonu do manganianu(VII). Wymaga to zakwaszenia roztworu, dodania srebra jako katalizatora i ogrzania roztworu, zaś powstanie fioletowej barwy świadczy o obecności manganu.

Reakcje:

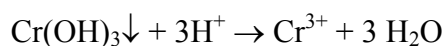
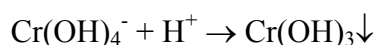


Wniosek: w próbówce nr 5 jest manganian(VI) potasu w roztworze alkalicznym.

Probówka nr 6. Po lekkim zakwaszeniu roztworu znika zielone zabarwienie, roztwór staje się mętny i przybiera barwę szarozieloną. Świadczy to o występowaniu jonów chromianowych(III), które w środowisku lekko kwaśnym przechodzą w wodorotlenek chromu(III). Dalsze zakwaszanie powoduje rozpuszczenie osadu, zaś niebieskozielona barwa roztworu świadczy o obecności jonu chromu(III). Roztwór ten pod wpływem kwasu askorbinowego nie odbarwia się, w odróżnieniu od roztworu jonów manganianowych(VI). Jony chromianowe(III) można utlenić za pomocą nadsiarczuanu

amoniaku do jonów dichromianowych(VI). Wymaga to zakwaszenia roztworu, dodania srebra jako katalizatora i ogrzania roztworu, zaś powstanie pomarańczowej barwy świadczy o obecności chromu.

Reakcje:



Wniosek: w próbówce nr 6 jest chromian(III) potasu w roztworze alkalicznym (tetrahydroksochromian potasu).

Identyfikacja substancji organicznych

W wymienionym zestawie substancji dwie z nich tj. dimetylogliksym i tymoloftaleina są rozpuszczalne w alkoholu, pozostałe substancje są rozpuszczalne w wodzie.

Roztwory alkoholowe znajdują się w próbówce **A** i próbówce **E**; po dodaniu wody roztwory mętnieją, co sugeruje że w tych próbkach mogą być dimetylogliksym i tymoloftaleina. Tymoloftaleina jest wskaźnikiem pH, po dodaniu kilku kropeł roztworu z próbki **E** do roztworu NaOH powstaje niebieskie zabarwienie w odróżnieniu od roztworu z próbki **A**, który rozpuszcza się w NaOH bez zmiany zabarwienia.

Wniosek: w próbówce **E** jest tymoloftaleina w roztworze alkoholowym

Dimetylogliksym jest specyficznym odczynnikiem na nikiel, w reakcji z obojętnym roztworem soli niklu wydziela się różowy kłaczkowaty osad. Taka sytuacja ma miejsce wtedy, gdy kilka kropeł roztworu z próbki **A** doda się do roztworu z próbki **4**. Po dodaniu kilku kropli roztworu z próbki **A** do roztworu z próbki **3** (z jonami miedzi) tworzy się brunatne zabarwienie, w reakcji z żelazem(II) [żelazo(III) zredukowane kwasem askorbinowym] tworzy się zabarwienie czerwone.

Wniosek: w próbówce **A** jest dimetylogliksym w roztworze alkoholowym

Substancje rozpuszczalne w wodzie mają odczyn kwaśny, przy czym kwas chlorooctowy jest kwasem średniej mocy, kwas winowy i kwas askorbinowy są kwasami słabymi, przy czym kwas winowy jest kwasem mocniejszym. Za pomocą papierka wskaźnikowego można stwierdzić, że w próbówce **B** pH jest ok.1, w próbówce **C** pH wynosi ok. 3 a w próbówce **D** pH wynosi ok. 5. Sugeruje to, że w próbówce **B** jest kwas chlorooctowy, w próbówce **C** kwas winowy a w próbówce **D** kwas askorbinowy.

Z wymienionych kwasów jedynie kwas chlorooctowy tworzy z AgNO_3 biały, ciemniejący na świetle, osad chlorku srebra. Po dodaniu do roztworu z próbówki **B** kilku kropel roztworu AgNO_3 następuje wydzielenie serowatego osadu.

W reakcji z roztworem soli żelaza(III) kwas chlorooctowy tworzy żółty kompleks, który po zalkalizowaniu i ogrzaniu rozpada się z wytrąceniem osadu wodorotlenku Fe(III) . W odróżnieniu od kwasu chlorooctowego, alkalizowanie roztworu soli żelaza w obecności kwasu winowego nie wydziela osadu wodorotlenku żelaza(III), zaś kwas askorbinowy odbarwia roztwór żelaza(III), redukując go do żelaza(II). Po dodaniu 1 cm^3 roztworu z próbówki **B** do roztworu soli żelaza(III) i miedzi(II) z próbówki **2** roztwór staje się zielono-żółty, po dodaniu 1 cm^3 roztworu NaOH i ogrzaniu wypada brunatny osad.

Wniosek: w próbówce **B** jest kwas chlorooctowy w roztworze wodnym

Kwas winowy w reakcji z roztworem soli żelaza(III) tworzy cytrynowożółty kompleks. Dodawanie następnie roztworu NaOH nie wydziela osadu wodorotlenku żelaza(III). Podobnie kwas ten zachowuje się w reakcji z solami miedzi, tworząc kompleks o barwie niebieskiej. Po dodaniu roztworu z próbówki **C** do roztworu soli żelaza(III) i miedzi(II) z próbówki **2** roztwór staje się zielono-żółty, zaś dodanie roztworu NaOH nie wytrąca osadu nawet po ogrzaniu.

Wniosek: w próbówce **C** jest kwas winowy w roztworze wodnym

Kwas askorbinowy redukuje Fe(III) do Fe(II) , odbarwiając żółty roztwór soli żelaza(III). Żelazo(II) nie wykazuje z jonami tiocyjanianowymi krwistoczerwonego zabarwienia. Kwas askorbinowy redukuje także miedź(II) do miedzi(I) w obecności rodanku, wytrącając biały osad rodanku miedzi(I). Bez kwasu askorbinowego tworzy się z miedzią czarny rodanek miedzi(II). Po

dodaniu roztworu z probówki **D** do zielonego roztworu soli żelaza(III) i miedzi(II) z probówki **2**, roztwór staje się niebieski. Dodanie kilku kropli roztworu rodanku potasu wytrąca biały osad.

Wniosek: w probówce **D** jest kwas askorbinowy w roztworze wodnym

Dodatkowe potwierdzenie identyfikacji kwasów - poprzez reakcję z NaOH wobec wskaźnika tymoloftaleiny.

Z treści zadania wynika, że stężenie kwasów chlorooctowego i winowego wynosi $0,2 \text{ mol/dm}^3$, tak więc dodanie do 1 cm^3 kwasu chlorooctowego nieco powyżej 1 cm^3 roztworu NaOH wobec tymoloftaleiny powinno wywołać powstanie niebieskiego zabarwienia, wskazującego na odczyn alkaliczny i zubożnienie kwasu. Na analogiczną objętość kwasu winowego należałoby użyć 2 razy więcej roztworu NaOH, gdyż w odróżnieniu od kwasu chlorooctowego jest to kwas dikarboksylowy. Na analogiczną próbę z kwasem askorbinowym powinno się zużyć jedynie kilka kropel NaOH.

Dopuszcza się każde inne LOGICZNE i JEDNOZNACZNE uzasadnienie identyfikacji, ale tylko z wykorzystaniem podanego zestawu odczynników.

Brak reakcji przy identyfikacji związków nieorganicznych powoduje obniżenie punktacji za uzasadnienie.

Autorem zadania laboratoryjnego jest Stanisław Kuś.