



---

# ETAP III

07.04.2006

## *Zadania laboratoryjne*

---

### ZADANIE 1

W probówkach oznaczonych numerami 1-6 znajdują się wodne roztwory pojedynczych substancji stosowanych przy produkcji kosmetyków. Substancje te to:

<b>benzoesan sodu,</b>	<b>2-naftol,</b>
<b>alkohol benzyłowy,</b>	<b>rezorcyna (1,3-dihydroksybenzen),</b>
<b>2-fenoksyetanol,</b>	<b>siarczan 2,5-toluenodiaminy.</b>

W lewej kolumnie wymienione są popularne konserwanty, a w prawej substancje, będące składnikami farb do włosów. Niektóre roztwory mogą mieć odczyn różny od obojętnego, ze względu na rozpuszczalną formę związku. Stężenie substancji w roztworach wynosi ok.  $5 \text{ mg cm}^{-3}$ , jedynie 2-fenoksyetanolu jest mniejsze, gdyż jest on bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie.

Na rysunkach oznaczonych literami A-F (w kopercie na stanowisku) przedstawiono widma UV poszczególnych roztworów wraz z podanym rozcieńczeniem. Widma zarejestrowano w środowisku kwaśnym i w środowisku alkalicznym.

**Razem z numerem startowym otrzymujesz odpowiedni klucz łączący numer próbki z rysunkiem oznaczonym literą, np. próbówka 1 rys B, próbówka 2 rys. F, itp.**

Dysponujesz następującymi substancjami pomocniczymi:

**Kwas solny,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$**

**Azotan(III) sodu**

**Chlorek żelaza(III), 2%**

Możesz korzystać także z roztworów używanych w zadaniu 2.

Na stanowisku znajduje się 10 pustych probówek, 2 pipetki z polietylenu (lub pipety Pasteura) do odmierzenia roztworów, tryskawka z wodą destylowaną.

### Polecenia:

1. (3 pkt.) Zastanów się, dla których z podanych substancji, widma mają różny kształt w zależności od środowiska. Przedstaw swoje wnioski.
2. (6 pkt.) Przeprowadź odpowiednie reakcje i podaj, jakie substancje znajdują się w oznaczonych probówkach.
3. (3 pkt.) Przedstaw uzasadnienie każdej z wykonanych identyfikacji.

## ZADANIE 2

Chloran(I) sodu jest używany do przemysłowego odkażania wody a także wchodzi w skład środków odkażających i wybielających, stosowanych w gospodarstwach domowych. Preparaty handlowe są zanieczyszczone chloranem(V) sodu i chlorkiem sodu.

W kolbie miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, opisanej literą P, masz roztwór zawierający mieszaninę **chloranu(I) sodu i chloranu(V) potasu** lub **chloranu(I) sodu i chlorku sodu**. W środowisku kwaśnym, z grupy wymienionych anionów, jedynie chlorki strącają osad z azotanem(V) srebra. Chloran(I) jest dość trwały w środowisku alkalicznym, zakwaszony ulega częściowo reakcji dysproporcjonacji do chlorków i chloranów(V) (szczególnie w obecności jonów srebra, na skutek wytrącenia trudno rozpuszczalnego osadu chlorku srebra), a częściowo reaguje z jonami wodorowymi i z chlorkami z wydzieleniem wolnego chloru. Chloran(V), chloran(I) i chlor(0) w środowisku kwaśnym są redukowane do chlorków przez jony żelaza(II).

Masz do dyspozycji następujące odczynniki (dokładne stężenie każdego roztworu jest podane na butelce):

**Manganian(VII) potasu, KMnO<sub>4</sub>**, roztwór mianowany o stężeniu 0,0200 mol dm<sup>-3</sup>;

**Siarczan(VI) żelaza(II) i amonu, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (sól Mohra), roztwór mianowany o stężeniu 0,1000 mol dm<sup>-3</sup>;

**Mieszaninę Reinhardta-Zimmermanna (R-Z)**, zawierającą **MnSO<sub>4</sub>**, **kwasi siarkowy(VI)** i **kwasi fosforowy(V)**;

**Tiocyanian potasu, KSCN**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1000 mol dm<sup>-3</sup>;

**Azotan(V) srebra, AgNO<sub>3</sub>**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1000 mol dm<sup>-3</sup>;

**Kwasi siarkowy(VI)** o stężeniu 2 mol dm<sup>-3</sup>;

**Siarczan(VI) żelaza(III) i amonu** (ałun żelazowo-amonowy), roztwór o stężeniu 10%;

**Chloroform.**

Potrzebny Ci sprzęt to: biureta, dwie pipety jednomiarowe 25 cm<sup>3</sup>, 3 kolby stożkowe ze szlifem, cylinder miarowy na 100 cm<sup>3</sup>, zlewka o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, tryskawka z wodą destylowaną, pipetka polietylenowa.

### PRZEPISY WYKONAWCZE

#### *Oznaczanie jonów chlorkowych w środowisku kwaśnym*

W kolbie stożkowej ze szlifem, o pojemności 300 cm<sup>3</sup>, umieścić 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego jony chlorkowe. Roztwór zakwasić dodając 25 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI). Dodać 25,00 cm<sup>3</sup> azotanu(V) srebra, 1 cm<sup>3</sup> roztworu ałunu żelazowego i 5 cm<sup>3</sup> chloroformu. Kolbę zamknąć korkiem i energicznie wytrząsnąć. Korek spłukać wodą destylowaną i miareczkować zawiesinę mianowanym roztworem KSCN do zauważalnego czerwonego

zabarwienia fazy wodnej. Zapisać równania zachodzących reakcji. Obliczyć zawartość jonów chlorkowych w próbce.

***Oznaczanie żelaza(II) w roztworze zawierającym jony chlorkowe***

W kolbie stożkowej o pojemności 300 cm<sup>3</sup> umieścić 50,00 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego jony żelaza(II), dodać 25 cm<sup>3</sup> mieszaniny R-Z i rozcieńczyć wodą do ok. 100 cm<sup>3</sup>. Miareczkować roztworem KMnO<sub>4</sub> do różowego zabarwienia. Zapisać równania zachodzących reakcji. Obliczyć zawartość jonów żelaza(II) w próbce.

***Utlenianie jonów żelaza(II) za pomocą chloranu(I) i chloranu(V)***

Do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 300 cm<sup>3</sup> wprowadzić 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu soli Mohra, dodać 25 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI) i 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego chlorany. Kolbę szybko zamknąć korkiem i pozostawić na 20 minut od czasu do czasu wytrząsając zawartość. Spłukać korek wodą i oznaczyć zawartość jonów chlorkowych lub jonów żelaza(II). Na podstawie równań zachodzących reakcji znaleźć zawartość poszczególnych składników w badanej mieszaninie.

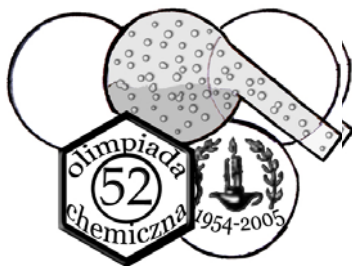
**Polecenia:**

1. (4 pkt.) Przedstaw sposób postępowania (oraz równania zachodzących reakcji) pozwalający określić molowo skład ilościowy próbki. Wykaż, że nie jest konieczna znajomość stopnia synproporcjonacji i dysproporcjonacji chloranu(I) do oznaczenia składu ilościowego dwuskładnikowych mieszanin NaCl i NaClO lub NaClO i KClO<sub>3</sub>.
2. (0 - 5 pkt.) Podaj, jaka jest masa chloranu(I) sodu w próbce.
3. (0 - 5 pkt.) Podaj, jaka jest masa chlorku sodu lub chloranu(V) potasu w próbce.
4. (2 pkt.) Wykaż, że w oparciu o przedstawione przepisy wykonawcze, nie jest możliwe wyznaczenie liczby moli chlorków, chloranu(I) i chloranu(V) w mieszaninie trójskładnikowej, gdyby dysproporcjonacja chloranu(I) zachodziła w pełni. Pomiń reakcję synproporcjonacji (wydzielanie wolnego chloru).
5. (1 pkt.) Wyjaśnij, w jakim celu przy oznaczaniu chlorków dodaje się cieczy organicznej.
6. (1 pkt.) Opisz, jak składniki mieszaniny R-Z wpływają na potencjały redoks układu przy manganometrycznym oznaczaniu żelaza.

**Uwaga!** *Gospodaruj oszczędnie wydanymi roztworami, bierz do badań niewielkie porcje roztworu. Pamiętaj, by identyfikacja przeprowadzona została w sposób jednoznaczny.*

**PUNKTACJA:    ZADANIE 1 - 12 pkt.,    ZADANIE 2 – 18 pkt.,    RAZEM: 30 pkt.**

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut**



# ETAP III 07.04.2006

## Rozwiązania zadań laboratoryjnych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

Przykładowy zestaw substancji (widma znajdują się na str.7):

Nr próbówki	Nazwa substancji	Nr rysunku
1	Alkohol benzytowy	A
2	Rezorcyna (1,3 dihydroksybenzen)	B
3	Benzoesan sodu	C
4	2-naftol	D
5	Siarczan 2,5-toluenodiaminy	E
6	2-Fenoksyetanol	F

1. Porównując widma UV roztworów substancji, zarejestrowane dla odczynu kwaśnego i alkalicznego można podzielić badane związki na dwie grupy: pierwsza - widmo nie zmienia się wraz ze zmianą środowiska, druga - wraz ze zmianą środowiska następuje zmiana widma absorpcji. Do pierwszej grupy należą alkohol benzytowy i 2-fenoksyetanol. Rysunki A i F przedstawiają widma tych związków. Fenoksyetanol powinien mieć widmo absorpcji o wyraźnym efekcie batochromowym i hiperchromowym (przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych i podwyższenie absorbancji) w porównaniu do widma alkoholu benzyłowego. Należy przy tym uwzględnić podane rozcieńczenia roztworów. **3 pkt.**

**Wniosek:** W próbówce 1 i 6 są odpowiednio alkohol benzyłowy i fenoksyetanol. Potwierdzenie tych przypuszczeń wymaga przeprowadzenia reakcji charakterystycznych. Pozostałe substancje wraz ze zmianą odczynu zachowują się w różny sposób. Dla jednej z nich, rys. C, zakwaszenie roztworu zmienia widmo z efektem batochromowym i hiperchromowym (przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych i podwyższenie absorbancji). Taka sytuacja może mieć miejsce dla substancji o charakterze kwaśnym – kwasu benzoesowego.

**Wniosek:** W próbówce 3 może być benzoesan sodu. Wymaga to dalszego potwierdzenia. Zmiany widm pozostałych trzech substancji są podobne, choć zakwaszenie roztworu powoduje największe zmiany hipsochromowe i hipochromowe (przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych i obniżenie absorbancji) dla rysunku E. Można przypuszczać, że tak powinna zachowywać się amina aromatyczna.

**Wniosek:** W próbówce 5 może być 2,5-toluenodiamina. Wymaga to dalszego potwierdzenia. Z pozostałych substancji 2-naftol powinien mieć maksimum absorpcji przy

większej długości fali niż rezorcyna. Tak więc na rys. **D** przedstawione są widma 2-naftolu a na rys. **B** rezorcyny.

**Wniosek:** W probówce **4** może być 2-naftol, a w probówce **2** rezorcyna. Wymaga to dalszego potwierdzenia. **w sumie 6 pkt.**

## 2. Reakcje charakterystyczne, rozróżnienie substancji

### a) Reakcja z $\text{FeCl}_3$ ;

Z badanych substancji jedynie rezorcyna i 2-naftol dają charakterystyczne zabarwienie z  $\text{FeCl}_3$ , rezorcyna granatowe (probówka **2**) a 2-naftol zielone (probówka **1**).

### b) reakcja z azotanem(III) i kwasem solnym – reakcja diazowania;

Reakcji tej ulegają jedynie aminy pierwszo- i drugorzędowe. Po dodaniu do próbówki **5** azotanu(III) sodu i kwasu solnego, obserwuje się żółknięcie roztworu. Utworzona sól diazoniowa może sprzęgać się z jedynie z rezorcyną i 2-naftolem z utworzeniem barwnych związków diazowych. Po dodaniu do soli diazoniowej roztworu z próbówki **2**, roztwór staje się intensywnie żółty, a po dodaniu roztworu z próbówki **4**, pomarańczowoczerwony. Świadczy to jednoznacznie, że probówka **5** zawiera 2,5-toluenodiaminę i potwierdza, że w probówce **2** jest rezorcyna, zaś w probówce **4**, 2-naftol.

### c) reakcja z $\text{KMnO}_4$

Rozróżnienie alkoholu benzyloвого i fenoksyetanolu polega na ich reakcji z  $\text{KMnO}_4$ . Alkohol benzyłowy utlenia się bardzo łatwo do kwasu benzoowego w odróżnieniu od fenoksyetanolu utleniającego się do kwasu fenoksyoctowego. Po dodaniu do roztworu z próbówki **1** porcji  $\text{KMnO}_4$  oraz kilku kropli kwasu siarkowego i lekkim ogrzaniu roztwór szybko odbarwia się, po oziębieniu wydzielają się charakterystyczne igły kwasu benzoowego. Świadczy to jednoznacznie, że w probówce **1** jest alkohol benzyłowy.

Utlenianie fenoksyetanolu przebiega szybko, a po oziębieniu **nie** wydziela się kwas benzoowy. Takie obserwacje uzyskane dla roztworu z próbówki **6** potwierdzają obecność fenoksyetanolu.

Kwas benzoowy nie będzie reagował z  $\text{FeCl}_3$ , nie będzie redukował  $\text{KMnO}_4$ , nie będzie ulegał reakcji diazowania ani sprzęgania. Po zakwaszeniu alkalicznego roztworu benzoosanu sodu kwasem solnym mogą wydzielić się charakterystyczne igielki trudno rozpuszczalnego w wodzie kwasu benzoowego. **w sumie 3 pkt.**

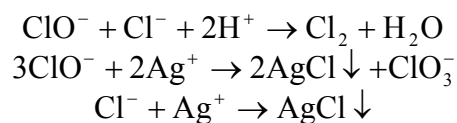
## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

### 1. Tok analizy

Otrzymany roztwór w kolbie miarowej należy uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Pipetą jednomiarową o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  pobierać porcje badanego roztworu do kolb stożkowych ze szlifem i przeprowadzić oznaczanie przyjmując wybrany skład mieszaniny.

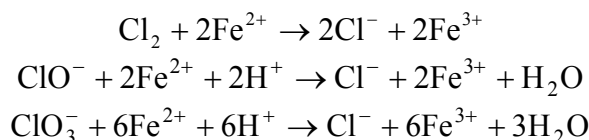
### a) $\text{NaCl}$ i $\text{NaClO}$

W roztworze kwaśnym, po dodaniu  $\text{AgNO}_3$  w obecności chlorków zachodziłyby reakcje opisane równaniami:



Z uwagi na reakcje dysproporcjonacji  $\text{ClO}^-$  i wydzielenia wolnego chloru w reakcji synproporcjonacji nie jest możliwe bezpośrednie oznaczenie jonów chlorkowych w mieszaninie z chloranami(I).

Dodanie do kwaśnego roztworu badanej mieszaniny, soli żelaza(II), powoduje redukcję utleniaczy według następujących równań reakcji:



Liczba moli jonów chlorkowych powstałych z redukcji chloru, chloranu(I) i chloranu(V) odpowiada wyjściowej liczbie moli chloranu(I). Nie jest więc potrzebna znajomość stopnia synproporcjonacji i dysproporcjonacji chloranu(I). Można zapisać:

$$n_{\text{Cl}^-(\text{I})} = n_{\text{NaCl}} + n_{\text{ClO}^-}$$

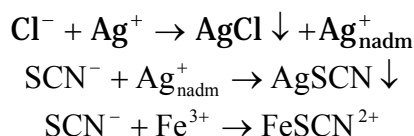
Z kolei można oznaczyć liczbę moli jonów żelaza(III) powstałych w wyniku działania utleniaczy, co odpowiada dwukrotnej liczbie moli chloranu(I). Tu także nie jest potrzebna znajomość stopnia synproporcjonacji i dysproporcjonacji chloranu(I).

$$n_{\text{Fe(III)}} = 2 \cdot n_{\text{ClO}^-} \quad \mathbf{2 \text{ pkt.}}$$

#### Przeprowadzenie oznaczania

Do dwóch kolb stożkowych ze szlifem wprowadzić za pomocą pipety jednomiarowej,  $50 \text{ cm}^3$  roztworu soli Mohra i dodać  $25 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego. Odmierzyć pipetą jednomiarową  $25,00 \text{ cm}^3$  badanego roztworu i natychmiast zamknąć kolbę korkiem. Po 20 minutach do jednej kolby dodać  $5 \text{ cm}^3$  chloroformu,  $25,00 \text{ cm}^3$  roztworu azotanu(V) srebra i oznaczyć chlorki, zużywając  $V_{\text{KSCN}(\text{I})} \text{ cm}^3$  roztworu tiocyjanianu potasu. Oznaczenie należy powtórzyć.

Na podstawie równań zachodzących reakcji:



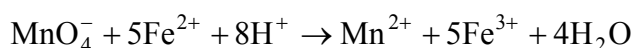
oblicza się liczbę milimoli chlorków:

$$n_{\text{Cl}^-(\text{I})} = n_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{KSCN}(\text{I})} = 25 \cdot c_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{KSCN}(\text{I})} \cdot c_{\text{KSCN}}$$

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{Cl}^-(\text{I})} - n_{\text{ClO}^-}$$

W drugiej kolbie należy oznaczyć pozostałe żelazo(II), dodając do roztworu przed miareczkowaniem  $25 \text{ cm}^3$  mieszaniny R-Z. Zużywa się przy tym  $V_{\text{KMnO}_4(\text{I})} \text{ cm}^3$  roztworu manganianu(VII) potasu. Oznaczenie należy powtórzyć.

Na podstawie równania reakcji:



oblicza się liczbę milimoli pozostałego Fe(II), co w porównaniu z liczbą milimoli wziętą do reakcji daje liczbę milimoli Fe(III):

$$n_{\text{Fe(II)pocz}} - n_{\text{Fe(II)pozost}} = n_{\text{Fe(III)}} = 50 \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} - V_{\text{KMnO}_4(\text{I})} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot 5$$

Można więc policzyć liczbę milimoli chloranu(I) sodu:

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{n_{\text{Fe(III)}}}{2}$$

Podstawiając  $A = 25 \cdot c_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{KSCN(1)}} \cdot c_{\text{KSCN}}$  i  $B = 50 \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} - V_{\text{KMnO}_4(1)} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot 5$

otrzymuje się dla całej próbki:

$$n_{\text{NaCl}} = 10 \cdot A - 5 \cdot B \quad \text{i} \quad n_{\text{NaClO}} = 5 \cdot B \quad \mathbf{1 \text{ pkt}}$$

Jeśli  $B > 2A$  układ będzie sprzeczny, co znaczy, że w próbce nie ma chlorku sodu.

b) Oznaczanie NaClO i KClO<sub>3</sub>.

Sposób rozumowania i reakcje są analogiczne jak dla próbki zawierającej chlorki i chloran(I). Na zmiareczkowanie chlorków po redukcji chloranów zużywa się  $V_{\text{KSCN(2)}}$  cm<sup>3</sup> roztworu tiocyjanianu potasu.

W wyniku oznaczania całkowitej liczby milimoli chlorków  $n_{\text{Cl}^{(2)}}$  powstałych z redukcji chloranów otrzymuje się:

$$n_{\text{Cl}^{(2)}} = n_{\text{ClO}^-} + n_{\text{ClO}_3^-}$$

$$n_{\text{Cl}^{(2)}} = 25 \cdot c_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{KSCN(2)}} \cdot c_{\text{KSCN}} = n_{\text{ClO}^-} + n_{\text{ClO}_3^-}$$

$$A = n_{\text{ClO}^-} + n_{\text{ClO}_3^-}$$

Na oznaczenie w drugiej kolbie pozostałego żelaza(II) zużywa się  $V_{\text{KMnO}_4}$  cm<sup>3</sup> roztworu manganianu(VII) potasu.

$$n_{\text{Fe(III)}} = 2 \cdot n_{\text{ClO}^-} + 6 \cdot n_{\text{ClO}_3^-}$$

$$n_{\text{Fe(II)pocz}} - n_{\text{Fe(II)pozost}} = 50 \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} - V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot 5 = 2n_{\text{ClO}^-} + 6n_{\text{ClO}_3^-}$$

$$B = 2n_{\text{ClO}^-} + 6n_{\text{ClO}_3^-}$$

Po rozwiązaniu układu równań:

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{6 \cdot A - B}{4} \quad \text{i} \quad n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{B - 2 \cdot A}{4}$$

W odniesieniu do całej próbki:

$$n_{\text{ClO}^-} = 2,5 \cdot (6 \cdot A - B) \quad \text{i} \quad n_{\text{ClO}_3^-} = 2,5 \cdot (B - 2 \cdot A) \quad \mathbf{1 \text{ pkt}}$$

2. i 3. Obliczanie masy chloranu(I) sodu, chlorku sodu i chloranu(V) potasu.

Mieszanka NaCl i NaClO

W wyniku miareczkowania, na 25 cm<sup>3</sup> pierwszej próbki zawierającej jony chlorkowe po redukcji chloranów żelazem(II), z biurety zeszło 6,2 cm<sup>3</sup> roztworu tiocyjanianu potasu a na drugą próbkę 6,3 cm<sup>3</sup>. Objętość średnia V<sub>KSCN(1)</sub> wynosi 6,25 cm<sup>3</sup>.

Na takie same próbki przy oznaczaniu pozostałego żelaza(II) zeszło 35,8 i 36,0 ml (średnio 35,9 cm<sup>3</sup>) roztworu KMnO<sub>4</sub>. Uwzględniając objętości roztworu AgNO<sub>3</sub> = 25,0 cm<sup>3</sup> i soli Mohra 50,0 cm<sup>3</sup> oraz stężenia c<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = 0,1000 mmol cm<sup>-3</sup>, c<sub>KSCN</sub> = 0,1000 mmol cm<sup>-3</sup>, c<sub>Fe(II)</sub> = 0,1 mmol cm<sup>-3</sup> i c<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 0,02 mmol cm<sup>-3</sup> a także masę jednego mmola NaCl równą 58,45 mg mmol<sup>-1</sup> i masę jednego mmola NaClO = 74,45 mg mmol<sup>-1</sup> otrzymuje się:

$$n_{Cl^-(1)} = 25 \cdot c_{AgNO_3} - V_{KSCN(1)} \cdot c_{KSCN} = 25 \cdot 0,10000 - 6,25 \cdot 0,10000 = 1,875 \text{ mmol}$$

$$n_{Fe(III)} = 50 \cdot c_{Fe(II)} - 5 \cdot V_{KMnO_4} \cdot c_{KMnO_4} = 50 \cdot 0,1000 - 5 \cdot 35,9 \cdot 0,02 = 1,41 \text{ mmol}$$

$$m_{NaClO} = 10 \cdot \frac{n_{Fe(III)}}{2} \cdot M_{NaClO} \text{ [mg]}$$

$$m_{NaClO} = 5 \cdot 1,41 \cdot 74,45 = 524,9 \text{ mg} \quad \mathbf{0-5 \text{ pkt.}}$$

$$m_{NaCl} = 10 \cdot \left( \frac{2 \cdot n_{Cl^-(1)} - n_{Fe(III)}}{2} \right) \cdot M_{NaCl} \text{ [mg]}$$

$$m_{NaCl} = 5 \cdot (2 \cdot 1,875 - 1,41) \cdot 58,45 = 683,9 \text{ mg} \quad \mathbf{0-5 \text{ pkt.}}$$

#### Mieszanina NaClO i KClO<sub>3</sub>

W wyniku miareczkowania pierwszej próbki (pobrano 25 cm<sup>3</sup> badanego roztworu z kolby o pojemności 250 cm<sup>3</sup>) zawierającej jony chlorkowe po redukcji chloranów za pomocą żelaza(II) z biurety zeszło 14,6 cm<sup>3</sup> roztworu tiocyjanianu potasu. Na drugą próbkę zeszło 14,8 cm<sup>3</sup> titranta. Objętość średnia V<sub>KSCN(2)</sub> wynosi 14,7 cm<sup>3</sup>.

Przy oznaczeniu żelaza(II) pozostałego po redukcji chloranów z biurety zeszło 16,5 cm<sup>3</sup> i 16,6 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub> na dwie równoległe próbki, stąd V<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 16,55 cm<sup>3</sup>. Uwzględniając stężenia c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 0,1000 mmol cm<sup>-3</sup>, c<sub>KSCN</sub> = 0,1000 mmol cm<sup>-3</sup> i c<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 0,02 mmol cm<sup>-3</sup> otrzymuje się:

$$n_{Cl^-(2)} = 25 \cdot c_{AgNO_3} - V_{KSCN(2)} \cdot c_{KSCN} = 25 \cdot 0,10000 - 14,7 \cdot 0,10000 = 1,03 \text{ mmol}$$

$$n_{Fe(III)} = 50 \cdot c_{Fe(II)} - 5 \cdot V_{KMnO_4} \cdot c_{KMnO_4} = 50 \cdot 0,1000 - 5 \cdot 16,55 \cdot 0,02 = 3,345 \text{ mmol}$$

$$n_{ClO^-} = 10 \cdot \frac{6 \cdot n_{Cl^-(2)} - n_{Fe(III)}}{4} = 2,5 \cdot (6 \cdot 1,03 - 3,345) = 7,09 \text{ mmol}$$

$$n_{ClO_3^-} = 10 \cdot \frac{n_{Fe(III)} - 2 \cdot n_{Cl^-(2)}}{4} = 2,5 \cdot (3,345 - 2 \cdot 1,03) = 3,21 \text{ mmol}$$

Uwzględniając masę jednego mmola NaClO równą 74,45 mg mmol<sup>-1</sup> i KClO<sub>3</sub> równą 122,55 mg mmol<sup>-1</sup> znajduje się:



$$m_{\text{NaClO}} = 7,09 \cdot 74,45 = \mathbf{527,7 \text{ mg}} \quad \mathbf{0-5 \text{ pkt.}}$$

$$m_{\text{KClO}_3} = 3,21 \cdot 122,55 = \mathbf{393,4 \text{ mg}} \quad \mathbf{0-5 \text{ pkt.}}$$

4. Z reakcji przedstawionych w punkcie 1 wynika, że jeśli do mieszaniny chlorków, chloranów(I) i chloranów(V) doda się kwasu siarkowego(VI) i  $\text{AgNO}_3$ , można zapisać:

$$n_{\text{Cl}^- (1)} = n_{\text{NaCl}} + \frac{2}{3} n_{\text{ClO}^-}$$

Po przeprowadzeniu redukcji chloranów za pomocą Fe(II) i ponownym oznaczeniu chlorków otrzymuje się:

$$n_{\text{Cl}^- (2)} = n_{\text{NaCl}} + n_{\text{ClO}^-} + n_{\text{ClO}_3^-}$$

Z oznaczenia żelaza(III) powstałego na skutek działania utleniającego chloranów mamy:

$$n_{\text{Fe(III)}} = 2 \cdot n_{\text{ClO}^-} + 6 \cdot n_{\text{ClO}_3^-}$$

W ten sposób powstał układ 3 równań z trzema niewiadomymi. Podstawienie do drugiego równania, liczby moli NaCl wyznaczonej z pierwszego równania, daje:

$$n_{\text{Cl}^- (2)} = n_{\text{Cl}^- (1)} + \frac{1}{3} n_{\text{ClO}^-} + n_{\text{ClO}_3^-}$$

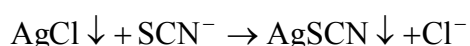
$$\text{skąd: } n_{\text{ClO}^-} = 3 \cdot (n_{\text{Cl}^- (2)} - n_{\text{Cl}^- (1)} - n_{\text{ClO}_3^-})$$

Po podstawieniu tej wartości do trzeciego równania, otrzymuje się równanie tożsame:

$$n_{\text{Fe(III)}} = 6 \cdot (n_{\text{Cl}^- (2)} - n_{\text{Cl}^- (1)})$$

Wylimitowanie liczby milimoli chloranu(V) uniemożliwia wyznaczenie składu ilościowego mieszaniny trójskładnikowej. **2 pkt.**

5. Podczas miareczkowania tiocyjanianem potasu mogłaby nastąpić reakcja:



Chloroform dodawany jest w celu zwilżenia osadu chlorku srebra i odizolowania go od roztworu, dzięki czemu osad AgCl nie reaguje z dodawanymi jonami tiocyjanianowymi. **1 pkt.**

6. Jony  $\text{Mn}^{2+}$  obniżają potencjał utleniający (wzrost stężenia formy zredukowanej)

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

na tyle, że  $\text{KMnO}_4$  nie utlenia chlorków do chloru.

Kwas fosforowy(V) tworzy z Fe(III) bezbarwny kompleks, przez co obniża potencjał utleniający  $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  (maleje stężenie formy utlenionej,  $[\text{Fe}^{3+}]$ , zwiększa się potencjał redukujący). **1 pkt.**

