



ETAP III 23.03.2007

Zadania laboratoryjne

ZADANIE LABORATORYJNE I

Analiza stopu

W skład mosiądzu wchodzi głównie miedź, cynk i mangan, przy czym **miedź stanowi 60-70 %, cynk 40-30 % zaś zawartość manganu nie przekracza 0,5 %**. Jony wszystkich wymienionych metali tworzą z EDTA kompleksy o podobnej trwałości w środowisku od słabo kwaśnego do lekko alkalicznego. Jako metalowskaźników w miareczkowaniu używa się mureksydu przy oznaczaniu miedzi, oraz czerni eriochromowej T przy oznaczaniu cynku i manganu. Jony Zn(II) i Mn(II) nie tworzą barwnych kompleksów z mureksydem. Miareczkowanie prowadzi się w środowisku buforu amoniakalnego. W punkcie końcowym miareczkowania za pomocą EDTA dla mureksydu następuje zmiana barwy z żółto-brunatnej na fioletową, a dla czerni eriochromowej T z fioletowej na niebieską. Kompleks miedzi z czernią eriochromową T jest trwalszy niż kompleks CuEDTA.

Miedź(I) tworzy osady z jonami jodkowymi oraz jonami tiocyjanianowymi, zaś mangan(II) i cynk(II) z tymi jonami osadów nie tworzą. Mangan(II) w środowisku kwaśnym jest utleniany do Mn(VII) przez nadsiarczan amonu w obecności jonów srebra, katalizujących reakcję utleniania. Barwny jon MnO_4^- jest podstawą niezbyt czułej spektrofotometrycznej metody oznaczania manganu. Oznaczeniu przeszkadzają reduktory reagujące z jonami manganianowymi(VII) oraz większe stężenia barwnych jonów metali.

Na stanowisku masz **rysunek z widmami absorpcji roztworów manganianu(VII) oraz Zn(II), Mn(II) i Cu(II)** o podanych stężeniach.

W kolbie miarowej o pojemności 200 cm^3 **oznaczonej literą P i numerem startowym znajduje się roztwór** otrzymany w następujący sposób: odważkę mosiądzu o masie m (podanej na kolbie), roztworzono w kwasie azotowym(V), po czym azotany(V) usunięto przez odparowanie z kwasem siarkowym(VI) do białych dymów i próbkę rozcieńczono wodą.

Każdy zawodnik ma do dyspozycji wymieniony niżej sprzęt i odczynniki:

biuretę,	cylinder miarowy ze szlifem o poj. 25 cm^3 ,
pipetę jednomiarową o poj. 25 cm^3 ,	dwie zlewki o poj. $100\text{ (250)}\text{ cm}^3$,
dwie kolby stożkowe ze szlifem,	dwie bagietki,
pipetę wielomiarową o poj. 5 cm^3 ,	tryskawkę z wodą destylowaną,
pipetę wielomiarową o poj. 2 cm^3 ,	zestaw 4 probówek.

roztwory:

soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (Na_2EDTA) o stężeniu ok. $0,05\text{ mol/dm}^3$ (dokładne stężenie podane na butelce)

tiosiarcznanu sodu o stężeniu ok. $0,05\text{ mol/dm}^3$ (dokładne stężenie podane na butelce)

skrobi o stężeniu 1%

Na stole znajdują się odczynniki wspólne dla 2-4 zawodników. Są to:

roztwory:	stałe substancje:
jodku potasu o stężeniu 20%	mureksyd (zmieszany z NaCl w stosunku 1:100)
tiocyjanianu potasu o stężeniu 10%	czern eriochromową T (z NaCl w stosunku 1:100)
azotanu(V) srebra o stężeniu 2%	nadsiarczan amonu

Stale substancje należy nasypywać przeznaczonymi do tego łopatkami.

Po użyciu odczynnika ze wspólnego stanowiska odstawiaj go na miejsce!

Na stanowisku zbiorczym znajdują się roztwory:

amoniaku o stężeniu 25%,

kwasu octowego o stężeniu 80%.

kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/dm³

oraz bufor amonowy o pH = 10.

Podane (w przypadkowej kolejności) przepisy wykonawcze pozwalają na określenie procentowej zawartości miedzi, cynku i manganu w analizowanej próbce. **Zastanów się, czy wszystkie przepisy musisz wykorzystać.**

Kompleksometryczne oznaczanie miedzi(II)

Do badanego roztworu, zawierającego odpowiednią ilość miedzi(II) dodać taką ilość amoniaku, by wytrącony osad zaczął się rozpuszczać i rozcieńczyć wodą do ok. 75 cm³. Dodać 5 cm³ buforu amoniakalnego o pH 10, a następnie odrobinę (1/3 łypatki) mureksydu. Przy odpowiedniej ilości mureksydu roztwór przyjmuje barwę granatowo-brunatną. Miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy najpierw do żółto-brunatnej a następnie z żółto-brunatnej na fioletową. Dla tej zmiany odczytać objętość titranta i obliczyć liczbę moli oznaczanego metalu. Oznaczenie powtórzyć.

Kompleksometryczne oznaczanie cynku i manganu

Badany roztwór, zawierający odpowiednią ilość cynku bądź manganu, doprowadzić amoniakiem do odczynu słabo alkalicznego i rozcieńczyć wodą do ok. 75 cm³. Dodać 5 cm³ buforu amoniakalnego o pH = 10, a następnie odrobinę (na końcu łypatki) czerni eriochromowej T. Miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletowej na niebieską. Obliczyć liczbę moli oznaczanego metalu. Oznaczenie powtórzyć.

Jodometryczne oznaczanie miedzi

Do kolby stożkowej ze szlifem wprowadzić badany roztwór zawierający odpowiednią ilość miedzi. Dodać amoniaku do powstania ciemno granatowego zabarwienia. Następnie za pomocą kwasu octowego doprowadzić do zaniku granatowej barwy i dodać jeszcze 2 cm³ kwasu. Dodać 5 cm³ roztworu jodku potasu, 5 cm³ roztworu tiocyjanianu potasu i odstawić na 5 minut. Spłukać korek i miareczkować zawartość kolby roztworem tiosiarcznanu sodu o podanym stężeniu do pojaśnienia roztworu. Dodać ok. 50 cm³ wody, 2 cm³ roztworu skrobi i domiareczkować do zaniku granatowego zabarwienia. Na podstawie wyniku miareczkowania obliczyć liczbę moli miedzi w roztworze. Oznaczenie miedzi powtórzyć.

Kolorymetryczne oznaczanie manganu

Do cylindra miarowego wprowadzić porcję badanego roztworu, zawierającą do 100 µg manganu. Dodać 1 cm³ kwasu siarkowego, niewielką ilość (1/3 łypatki) nadsiarczanu amonu i 2-3 krople roztworu azotanu srebra. Uzupełnić wodą do 10 cm³, przelać do próbki i pozostawić na 30 minut. Po tym czasie barwa roztworu jest stabilna w czasie godziny. Zmierzyć absorbancję roztworu przy wybranej długości fali. W razie konieczności uwzględnić absorbancję roztworu próbki badanej przed utlenianiem manganu. Przez porównanie z wzorcem określić ilość manganu w pobranej porcji badanego roztworu, a następnie obliczyć ilość manganu w próbce.

Polecenia:

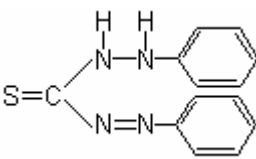
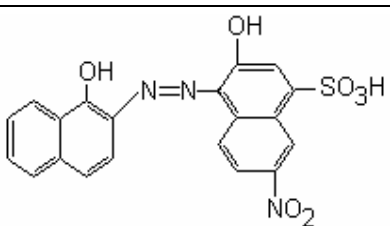
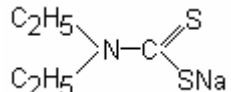
- (1 pkt.) Przedstaw plan postępowania mający na celu oznaczenie ilościowego składu stopu.
- (0-4 pkt.) Podaj procentową zawartość miedzi w próbce P
- (0-4 pkt.) Podaj procentową zawartość cynku w próbce P
- (0-3 pkt.) Podaj procentową zawartość manganu w próbce P
- (1 pkt.) Opisz krótko rolę jonów SCN^- przy jodometrycznym oznaczaniu miedzi(II). Iloczyn rozpuszczalności CuSCN oraz CuI wynoszą: $K_{\text{so,CuSCN}} = 1 \cdot 10^{-13}$ $K_{\text{so,CuI}} = 1 \cdot 10^{-12}$.
- (1 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego jodometryczne oznaczanie miedzi(II) prowadzi się w roztworze kwasu octowego a nie np. siarkowego? A czy mógłby to być kwas cytrynowy, skoro wiadomo, że tworzy z miedzią(II) znacznie trwalsze kompleksy niż kwas octowy?
- (1 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego miareczkowanie jonów metali za pomocą EDTA prowadzi się w roztworze z dodatkiem odpowiedniego buforu.

ZADANIE LABORATORYJNE 2

Kompleksy chelatowe jonów metali

W wykrywaniu śladowych ilości jonów metali zawodzą klasyczne reakcje strąceniowe stosowane w analizie grupowej. Stosuje się wtedy metody identyfikacji jonów metali oparte na użyciu odczynników organicznych. W probówkach opisanych cyframi 1, 2 masz wodne roztwory czterech z pięciu możliwych soli (po dwie w każdej probówce). Są to **azotany(V)** metali: **bismutu(III)**, **cynku(II)**, **miedzi(II)**, **niklu(II)**, **srebra(I)**.

W pojemniczkach oznaczonych literami A-D znajdują się stałe substancje organiczne, przedstawione w poniższej tabeli:

ditizon	czerń eriochromowa T
	
dimetylogliksym	dietyloditiokarbaminian sodu (Na-DDTK)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	

Pojemniczki z substancjami stałymi posiadają łopatki z tworzywa sztucznego (nieodporne na chloroform!) do odmierzania porcji substancji.

Roztwory soli metali zakwaszono kwasem siarkowym(VI) (z uwagi na hydrolizę) i rozcieńczono. Stężenie wszystkich jonów metali jest porównywalne i wynosi ok. $0,0002 \text{ mol/dm}^3$. Żadna mieszanina nie zawiera łącznie jonów Cu(II) i Bi(III) .

Każdy zawodnik ma do dyspozycji: 10 probówek, w tym dwie probówki z korkiem do prowadzenia ekstrakcji, tryskawkę z wodą destylowaną, trzy polietylenowe pipetki-zakraplacze, papierki wskaźnikowe.

Do identyfikacji substancji organicznych można wykorzystać badane roztwory soli (i odwrotnie) oraz roztwory z zadania 1.

Na stanowisku zbiorczym znajduje się chloroform oraz roztwory wodorotlenku sodu i kwasu solnego o stężeniach 1 mol/dm^3 . Naczynia z roztworami zaopatrzone są w polietylenowe pipetki.

Polecenia:

- a. (4 pkt.) Przeprowadź wstępną identyfikację substancji organicznych na podstawie ich właściwości fizycznych.
- b. (8 pkt.) Zidentyfikuj jony metali z probówek 1-2 i potwierdź identyfikację substancji z pojemniczków A-D. Uzasadnij swój wybór.
- c. (3 pkt.) Potwierdź identyfikację jonów metali za pomocą ditizonu, korzystając z podanego przepisu wykonawczego.

Uwaga! Korzystając z ditizonu zwracaj uwagę na właściwe pH roztworu: kwasowość badanych roztworów jest tak dobrana, by jeszcze zachodziła ekstrakcja **barwnego kompleksu srebra(I), fioletowego ditizonianu miedzi(II)** oraz **czerwono-pomarańczowego ditizonianu bizmutu(III)**.

Ważne jest zachowanie czystości podczas pracy, efekt reakcji musi być wyraźny, „fałszywa” pozytywna próba może być spowodowana obecnością śladowych ilości innych metali, np. cynku.

Z fazy organicznej **ditizon przechodzi do fazy wodnej o odczynie alkalicznym** (woda z NaOH) **barwiąc ją na pomarańczowo-żółto** a w fazie organicznej pozostaje barwny kompleks metalu z ditizonem. Obecność wolnego ditizonu w ekstrakcie świadczy o odpowiednim nadmiarze odczynnika w stosunku do ekstrahowanego jonu metalu.

Ditizonian niklu(II) ulega ekstrakcji ze środowiska alkalicznego i **roztwór tego chelatu w chloroformie ma barwę brunatną**. Nie rozkłada się on przy wytrząsaniu z rozcieńczonym kwasem.

Rozdzielanie i identyfikacja jonów metali za pomocą ditizonu. Przepis wykonawczy

Do probówki ze szlifem przenieść 1 cm^3 badanego, kwaśnego roztworu, dodać 1 cm^3 chloroformu zawierającego odrobinę ditizonu i wytrząsać około minuty. Całość przenieść do małej probówki. Po rozdzieleniu faz warstwę wodną zawrócić do probówki ze szlifem przez ostrożne odessanie pipetką. Jeśli z kolei wytrząśnięcie ekstraktu z wodą zalkalizowaną NaOH nie spowoduje zabarwienia fazy wodnej na żółto to oznacza, że dodana do pierwszej ekstrakcji ilość ditizonu jest niewystarczająca. Należy wtedy oddzieloną fazę wodną wytrząsnąć z drugą porcją ditizonu i dołączyć do poprzednio uzyskanego ekstraktu. Oddzielić fazę wodną i zachować do dalszych badań. Ekstrakt wytrząsnąć z wodą zalkalizowaną NaOH w celu usunięcia wolnego ditizonu. Na podstawie barwy warstwy chloroformowej określić, jaki jon metalu został wyekstrahowany ze środowiska kwaśnego.

Ekstrakt podzielić na dwie części. Jedną wytrząsnąć z kwasem solnym o stężeniu ok. $0,2 \text{ mol/dm}^3$, drugą z kwasem siarkowym(VI) o podobnym stężeniu. Z ewentualnej zmiany zabarwienia ekstraktu wyciągnąć wnioski.

Po dodaniu do zachowanej fazy wodnej 1 cm^3 buforu amonowego przeprowadzić ekstrakcję ditizonem. Usunąć z ekstraktu ewentualny nadmiar ditizonu. Wyciągnąć wnioski.

Wytrząsnąć ekstrakt z dowolnym rozcieńczonym kwasem. Z zaobserwowanej zmiany barwy ekstraktu wyciągnąć wnioski.

Pamiętaj! Korzystaj z roztworów oszczędnie, odmierzaj małe porcje analizowanych roztworów szczególnie przy badaniu z ditizonem.

Identyfikacji dokonuj tylko w oparciu o podane odczynniki. Użycie do identyfikacji innych odczynników spowoduje niezaliczenie zadania.

PUNKTACJA: ZADANIE 1 - 15 pkt., ZADANIE 2 – 15 pkt., RAZEM: 30 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

23.03.2007

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

Polecenie a.

Zgodnie z danymi zawartymi w treści zadania, w kompleksometrycznym oznaczaniu cynku i manganu wobec czerni eriochromowej T przeszkadza miedź, gdyż tworzy z tym wskaźnikiem kompleksy trwalsze niż z EDTA, co prowadzi do „blokowania” wskaźnika. Tak więc jony miedzi muszą być usunięte przed oznaczaniem cynku i manganu. Z drugiej strony wiadomo, że cynk i mangan nie przeszkadzają w oznaczaniu miedzi wobec mureksydu jako wskaźnika. Z uwagi na podobne stałe trwałości Cu(II), Zn(II) i Mn(II) z EDTA, można stwierdzić, że cynk i mangan będą odmiareczkowywane EDTA łącznie z miedzią, wobec mureksydu.

Miedź w sposób selektywny może być oznaczana jodometrycznie, zaś mangan spektrofotometrycznie. Odjęcie od łącznej liczby moli jonów metali z miareczkowania kompleksometrycznego, liczby moli miedzi z miareczkowania jodometrycznego i liczby moli manganu z oznaczenia spektrofotometrycznego, daje liczbę moli cynku.

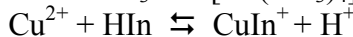
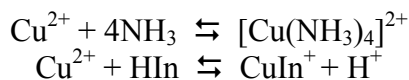
Plan oznaczania

1. Rozcieńczenie próbki do kreski wodą destylowaną i wymieszanie (**roztwór 1**).
2. Odmierzenie pipetą jednomiarową do dwóch kolb stożkowych ze szlifem po 25,00 cm³ **roztworu 1**. Jodometryczne oznaczenie miedzi zgodnie z przepisem.
3. Odmierzenie pipetą jednomiarową do dwóch kolb stożkowych po 25,00 cm³ **roztworu 1**. Kompleksometryczne oznaczenie sumy miedzi, cynku i manganu wobec mureksydu w roztworze buforu amoniakalnego.
4. Wybieranie długości fali dla oznaczania manganu w postaci manganianu(VII). Ustalenie wielkości pobranej próbki z **roztworu 1**. Kolorymetryczne oznaczanie manganu.

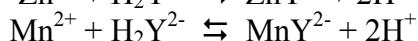
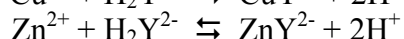
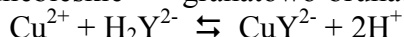
Polecenia b., c., d.

Kompleksometryczne oznaczanie miedzi, cynku i manganu

Po dodaniu buforu amonowego i podczas miareczkowania roztworem Na₂EDTA zachodzą reakcje opisane równaniami:



zabarwienie roztworu: białoniebieskie granatowo-brunatne



oraz w punkcie końcowym:



zabarwienie roztworu: żółto-brunatne fioletowe

Ze stechiometrii reakcji wynika, że liczba moli jonów metali w roztworze jest równa liczbie moli użytego w miareczkowaniu EDTA

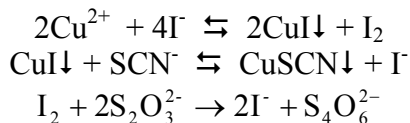
$$n_{\text{Cu}} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{Mn}} = n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

W całej próbce jest więc:

$$n_{Cu} + n_{Zn} + n_{Mn} = n_{calc} = 8 \cdot c_{EDTA} \cdot V_{EDTA}$$

Jodometryczne oznaczanie miedzi(II)

Zachodzą reakcje:



Ze stechiometrii reakcji wynika, że na zmiareczkowanie jodu wydzielonego przez jony miedzi(II) zużywa się liczbę moli tiosiarczanu równą liczbie moli miedzi:

$$n_{Cu} = n_{tios} = c_{tios} \cdot V_{tios}$$

W całej próbce jest więc:

$$n_{Cu} = 8 \cdot c_{tios} \cdot V_{tios}$$

Kolorymetryczne oznaczanie manganu

Korzystając z dołączonego rysunku przedstawiającego widma absorpcji roztworu stopu przed utlenieniem oraz miedzi(II) i manganu(VII) można stwierdzić, że przy długości fali 525 nm (maksimum absorpcji dla roztworu Mn(VII)), roztwór miedzi nieznacznie absorbuje. Mniejszy wpływ miedzi obserwuje się dla długości fali 505 nm, gdzie widmo roztworu manganu(VII) ma charakterystyczne przebiegięcie. Czułość metody oznaczania Mn(VII) jest tutaj nieco mniejsza niż przy 525 nm, ale można zaniedbać wpływ miedzi na oznaczanie manganu.

Znając masę próbki trzeba obliczyć ilość roztworu, którą należy pobrać do oznaczania manganu. Zawartość Mn w stopie nie przekracza 0,5%, co daje $0,005 \cdot m \cdot 1000 = 5$ [mg] w próbce o masie ok. 1 g. Ta ilość manganu znajduje się w 200 ml roztworu. Ilość manganu pobrana do oznaczenia spektrofotometrycznego, nie powinna przekraczać 100 µg, co stanowi 0,02 całej hipotetycznej ilości manganu. Należy więc pobrać 4 cm³ **roztworu 1**.

Taką próbkę **roztworu 1** wprowadza się do cylindra miarowego, dodaje 1 cm³ kwasu siarkowego i uzupełnia wodą do 10 ml. Otrzymany roztwór odnośnika należy przenieść do probówki. Ponownie trzeba odmierzyć 4 ml **roztworu 1** i dalej postępować zgodnie z przepisem spektrofotometrycznego oznaczania manganu. Jeśli pomiar absorbancji dokonywany był przy długości fali 525 nm, od wyniku uzyskanego dla roztworu utlenianego nadsiarczanem A_m należy odjąć absorbancję odnośnika A_o .

Znając stężenie roztworu manganu c_w oraz absorbancję tego roztworu A_w odczytaną z rysunku można obliczyć stężenie manganu w przygotowanym roztworze uwzględniając zmierzoną absorbancję A_m .

$$c_{Mn} = \frac{c_w \cdot A_w}{A_m - A_o} [\mu\text{g}/\text{cm}^3]$$

W całej próbce jest więc $c_{Mn} \cdot 10 \cdot \frac{200}{4 \cdot 1000} = c_{Mn} \cdot 0,5$ mg manganu, co stanowi $n_{Mn} = c_{Mn} \cdot \frac{0,5}{M_{Mn}}$

mmola manganu.

Można teraz obliczyć liczbę milimoli cynku w próbce.

$$n_{Zn} = n_{calc} - n_{Cu} - n_{Mn} = 8 \cdot (c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} - c_{tios} \cdot V_{tios}) - c_{Mn} \cdot \frac{0,5}{M_{Mn}}$$

Zawartość miedzi, cynku i manganu w stopie o masie **m**:

$$\%Cu = n_{Cu} \cdot M_{Cu} \cdot \frac{100}{m}$$

$$\%Zn = n_{Zn} \cdot M_{Zn} \cdot \frac{100}{m}$$

$$\%Mn = n_{Mn} \cdot M_{Mn} \cdot \frac{100}{m}$$

Polecenie e.

Jony tiocyjanianowe podwyższają potencjał utleniający układu E_{Cu^{2+}/Cu^+}

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

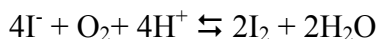
w porównaniu z potencjałem tego układu wyznaczonym dla jonów jodkowych o podobnym stężeniu, gdyż zgodnie ze wzorem:

$$[Cu^+] = \frac{K_{SO_{Cu}SCN}}{[SCN^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-13}}{[SCN^-]} < \frac{K_{SO_{Cu}I}}{[I^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{[I^-]}$$

stężenie Cu(I) w roztworze w obecności tiocyjanianów jest mniejsze niż obecności jodków. Pozwala to na ostrzejsze wyznaczenie PK miareczkowania jodu i zaoszczędzenie KI.

Polecenie f.

W środowisku kwaśnym jony jodkowe są utleniane do jodu przez tlen z powietrza zgodnie z równaniem:



co prowadzioby do zawyżenia wyników oznaczania miedzi. Kwas octowy zapobiega ewentualnemu wytrącaniu się Cu(OH)₂, z drugiej strony, z uwagi na niewielką dysocjację i tym samym niewielkie stężenie jonów wodorowych ogranicza utlenianie jodków tlenem.

Kwas cytrynowy, tworzący silne kompleksy z Cu(II), mógłby zmniejszać stężenie jonów Cu²⁺ a tym samym obniżać potencjał utleniający układu redoks Cu²⁺/Cu⁺ i reakcja miedzi(II) z jodkami mogłaby nie zachodzić.

Polecenie g.

W reakcji jonu metalu z H₂Y²⁻ (EDTA) uwalniają się jony wodorowe. Może to doprowadzić do zatrzymania reakcji tworzenia kompleksu metal - EDTA poprzez ustalenie stanu równowagi przy określonym stężeniu jonów wodorowych. By reakcja przebiegła w prawo konieczne jest wiązanie jonów wodorowych, co zapewnia dodatek buforu. Utrzymanie stężenia jonów wodorowych na stałym poziomie ma znaczenie także z uwagi na metalowaśzniki, których barwa może się zmieniać wraz z zakwaszeniem roztworu.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Przykładowe zestawy do identyfikacji:

zestaw	próbówka	jony metali
I	1	Ag(I), Zn(II)
	2	Ni(II), Cu(II)
II	1	Ag(I), Ni(II)
	2	Zn(II), Cu(II)

Dla obu zestawów

pojemniczek	substancja
A	Na-DDTK
B	Ditizon
C	czerń eriochromowa T
D	dimetyloglioksym

Polecenie a.

Wśród substancji organicznych ditizon i czerń eriochromowa T wyróżniają się ciemną, niemal czarną barwą, pozostałe substancje są białe lub lekko żółtawe.

Rozpuszczalność w wodzie i w roztworze NaOH

W wodzie rozpuszczają się: czerń eriochromowa T i dietyloditiokarbaminian sodu, zaś nie rozpuszcza się ditizon i dimetyloglioksym.

Czerń ET rozpuszcza się w wodzie dając brunatne zabarwienie, roztwór Na-DDTK jest bezbarwny. Zakwaszenie roztworu czerni ET prowadzi do zmiany barwy na czerwoną, w obecności buforu amonowego roztwór jest niebiesko-granatowy. Takie zachowanie jest specyficzne dla czerni ET, co pozwala jednoznacznie ją zidentyfikować w **pojemniczku C**.

Po zakwaszeniu roztworu dietyloditiokarbaminianu sodu wypada biały osad. Na tej podstawie można przypuszczać, że Na-DDTK jest w **pojemniczku A**. Należy potwierdzić to za pomocą reakcji z jonami metali.

Substancje nierozpuszczalne w wodzie rozpuszczają się w rozcieńczonym NaOH: ditizon z pomarańczowym zabarwieniem, zaś roztwór dimetyloglioksymu jest niemal bezbarwny.

Rozpuszczalność w chloroformie

Z substancji nierozpuszczalnych w wodzie ditizon rozpuszcza się w chloroformie, tworząc roztwór intensywnie niebieskozielony. Pozwala to na identyfikację ditizonu w **pojemniczku B**. Dimetyloglioksym bardzo słabo rozpuszcza się w chloroformie i można przypuszczać, że znajduje się w **pojemniczku D**.

Polecenie b.

Z podanych soli można utworzyć 10 różnych mieszanin, ale skoro wiadomo, że Cu(II) nie występuje razem z Bi(III), może ich być dziewięć. Wszystkie roztwory są klarowne, bezbarwne i mają wyraźnie kwaśny odczyn.

Reakcje jonów metali z dimetyloglioksymem

Dimetyloglioksym w środowisku obojętnym i amoniakalnym reaguje z niklem(II) wytrącając nierozpuszczalny w wodzie osad o barwie czerwonej, a gdy stężenie metalu jest małe, może wystąpić jedynie lekkie różowe zmętnienie. Połączenie dimetyloglioksymu z niklem ekstrahuje się chloroformem, faza organiczna barwi się na żółto. Miedź(II) tworzy z dimetyloglioksymem rozpuszczalny w wodzie kompleks o nikłym brunatnym zabarwieniu.

Po dodaniu kilku kropli słabo alkalicznego roztworu substancji z **pojemniczka D** do 1 cm³ roztworów soli nie obserwuje się żadnego osadu. Po dodaniu kropli roztworu NaOH wytrąca się różowy osad dimetyloglioksymianu niklu, co w sposób jednoznaczny pozwala stwierdzić obecność **niklu(II) w roztworze 1 zestawu II** lub w **roztworze 2 zestawu I** i potwierdza obecność **dimetyloglioksymu w pojemniczku D**. Wytrząśnięcie mieszaniny z chloroformem powoduje zabarwienie warstwy organicznej na żółto.

W pozostałych probówkach nie obserwuje się nawet nikłego brunatnego zabarwienia roztworu, co wskazuje na bardzo małe stężenie miedzi(II) w badanym roztworze.

Reakcje jonów metali z Na-DDTK

Dietyloditiokarbaminian sodu tworzy z jonami miedzi(II) brunatny kompleks. W odróżnieniu od dimetyloglioksymu, kompleks ten daje się ekstrahować chloroformem z roztworu słabo alkalicznego, przy czym faza organiczna staje się brunatna. Taka sytuacja miała miejsce po

dodaniu kilku kropli wodnego roztworu substancji z **pojemniczka B** do 1 cm³ roztworu z **próbówki 2** zestawu **I** i **II**. Pozwala to jednoznacznie zidentyfikować **miedź(II)**. Pozostałe badane jony tworzą połączenia białe lub żółtawe, mniej charakterystyczne niż miedź(II).

Na-DDTK reaguje ze srebrem(I), a po ekstrakcji chloroformem warstwa organiczna jest bezbarwna. Z bizmutem(III) tworzyłby się ekstrahowalny chloroformem żółty kompleks, co nie następuje i potwierdza nieobecność bizmutu(III) w badanych roztworach. Redukuje to liczbę możliwych mieszanin do 6. Uzyskane wyniki pozwalają jednoznacznie wykryć **Na-DDTK** w **pojemniczku B**.

Reakcje jonów metali z czernią eriochromową T

W środowisku buforu amonowego, czern eriochromowa T reaguje z jonami metali takimi jak miedź(II), nikiel(II) i cynk(II), tworząc fioletowo zabarwione kompleksy, rozpuszczalne w wodzie. Dodanie z kolei roztworu EDTA, powoduje utworzenie kompleksu Zn-EDTA i roztwór zmienia zabarwienie na granatowe. Ma to miejsce dla **próbówki 1** zestawu **1**, co potwierdza obecność w niej **Zn(II)**. Wyklucza to obecność miedzi(II) bądź niklu(II) (jony te tworzą trwalsze połączenia z czernią niż z EDTA). Nie można też w ten sposób wykryć bezpośrednio cynku(II) w mieszaninie z Ni(II). Należy w tym celu wykorzystać fazę wodną po ekstrakcyjnym oddzieleniu niklu w postaci dimetyloglioksymianu. Niestety żadna faza wodna nie daje pozytywnej, opisaną wyżej próby, należy więc stwierdzić, że cynk(II) nie występuje wspólnie z nikiem(II), a co za tym idzie nie ma mieszaniny Cu(II) z Ag(I). Ogranicza to liczbę możliwych mieszanin do 4.

Cynk w obecności miedzi(II) można wykryć po dodaniu do roztworu kropli KI, a powstałe ewentualnie żółtawe zabarwienie od wydzielonego jodu usunąć tiosiarczanem. CuI nie przeszkadza w reakcji cynku z czernią eriochromową T. Takie postępowanie pozwala wykryć **cynk(II)** w **próbówce 2** zestawu **II**.

Nie wykryte jony srebra(I) znajdują się prawdopodobnie w roztworze 1 zestawu I razem z Zn(II) lub w roztworze 1 zestawu II łącznie z Ni(II). Należy to potwierdzić reakcjami z ditizonem. Zakwaszenie badanego roztworu kwasem siarkowym do ok. 0,5 mol/dm³ i wytrząśnięcie z niebiesko-zielonym roztworem ditizonu w chloroformie, powoduje zmianę zabarwienia warstwy organicznej na kolor żółto-zielony. Ma to miejsce dla każdej z wspomnianych możliwości, co potwierdza obecność srebra(I).

Polecenie c.

Reakcje jonów metali z ditizonem

Ditizon jest odczynnikiem grupowym a jego selektywność w reakcji z jonami metali zapewnia odpowiednie środowisko. Z analizowanych jonów metali Ag(I) ulega ekstrakcji ditizonem ze środowiska silnie kwaśnego, zabarwiając warstwę chloroformową na pomarańczowo-żółto.

Cu(II) i Bi(III) ekstrahują się ze środowiska słabo kwaśnego, barwiąc warstwę chloroformową odpowiednio na fioletowo i czerwono-pomarańczowo.

Zn(II) ekstrahuje się ze środowiska od bardzo słabo kwaśnego do słabo alkalicznego, przy czym warstwa chloroformowa barwi się na malinowo. Nikiel(II) ulega bardzo wolno ekstrakcji ze środowiska alkalicznego, faza organiczna barwi się na brunatno.

Wytrząśnięcie ekstraktu zawierającego ditizonian srebra z rozcieńczonym kwasem solnym (ale nie siarkowym) powoduje rozkład ditizonianu z uwolnieniem ditizonu, który po wytrząśnięciu z wodą z NaOH przechodzi do fazy wodnej barwiąc ją na żółto, zaś warstwa chloroformowa niemal odbarwia się.

Jeżeli obok srebra w badanym roztworze jest miedź(II), warstwa chloroformowa pozostaje fioletowa. Rozkład ditizonianu cynku następuje po wytrząśnięciu ekstraktu z rozcieńczonym roztworem dowolnego kwasu.

Podobnie zachowują się ditizoniany bizmutu(III) wobec kwasów solnego lub siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/dm³.

Ditizonian miedzi(II) rozkłada się przy użyciu kwasu solnego o stężeniu 4 mol/dm³. Rozkład ditizonianów bizmutu i cynku, (ale nie miedzi, niklu i srebra) następuje także po wytrząśnięciu ekstraktów z amoniakalnym roztworem EDTA.

Po przeprowadzeniu ekstrakcji zgodnie z podanym przepisem, warstwa chloroformowa staje się zielonobrunatna dla roztworu z próbówki **1 zestawu I i II**, a niebiesko-fioletowa dla roztworu z próbówki **2 zestawu I i II**.

Po usunięciu nadmiaru ditizonu, żółto-pomarańczowa barwa fazy organicznej świadczy o obecności **srebra(I)** w **próbówce 1 zestawu I i II**. Fioletowe zabarwienie ekstraktu dla **próbówki 2 zestawu I i II** sugeruje wykrycie w niej **miedzi(II)** lub **Bi(III)**.

Przy wytrząsaniu ekstraktów z kwasem solnym wolny ditizon pojawił się jedynie w przypadku próbówki 1 dla obydwu zestawów. Przy wytrząsaniu z rozcieńczonym kwasem siarkowym, wolny ditizon nie pokazał się. Rozkład ditizonianu metalu pod wpływem tylko kwasu solnego, a trwałość wobec kwasu siarkowego potwierdza obecność **srebra(I)** w **próbówce 1** obu zestawów, a wyklucza obecność Bi(III) w badanych roztworach.

Po odmyciu ditizonu, brak charakterystycznego zabarwienia ekstraktu w **próbówce 1 zestawu I i II** wyklucza obecność w niej miedzi(II) i bizmutu(III). Jonom srebra(I) mogą towarzyszyć jony Zn(II) lub Ni(II). Fioletowe zabarwienie ekstraktu świadczy o obecności **miedzi(II)** w **próbówce 2 zestawu I i II**.

Po ekstrakcji ditizonem ze zbuforowanych faz wodnych obydwu zestawów warstwa chloroformowa barwi się na malinowo w przypadku **próbówki 1 zestawu I** oraz próbówki **2 zestawu II**, co potwierdza obecność **Zn(II)**. Wytrząśnięcie tego ekstraktu zarówno z kwasem solnym jak i azotowym powoduje rozkład ditizonianu cynku i pojawienie się wolnego ditizonu.

Wnioski:

w **próbówce 1 zestawu I** jest **srebro(I)** i **cynk(II)**

w **próbówce 2 zestawu II** jest **miedź(II)** i **cynk(II)**

Szarobrunatne zabarwienie warstwy chloroformowej po wytrząsaniu zalkalizowanych faz wodnych z ditizonem, a po usunięciu nadmiaru ditizonu brunatne, potwierdza obecność **Ni(II)** w **próbówce 1 zestawu II** i w **próbówce 2 zestawu I**.

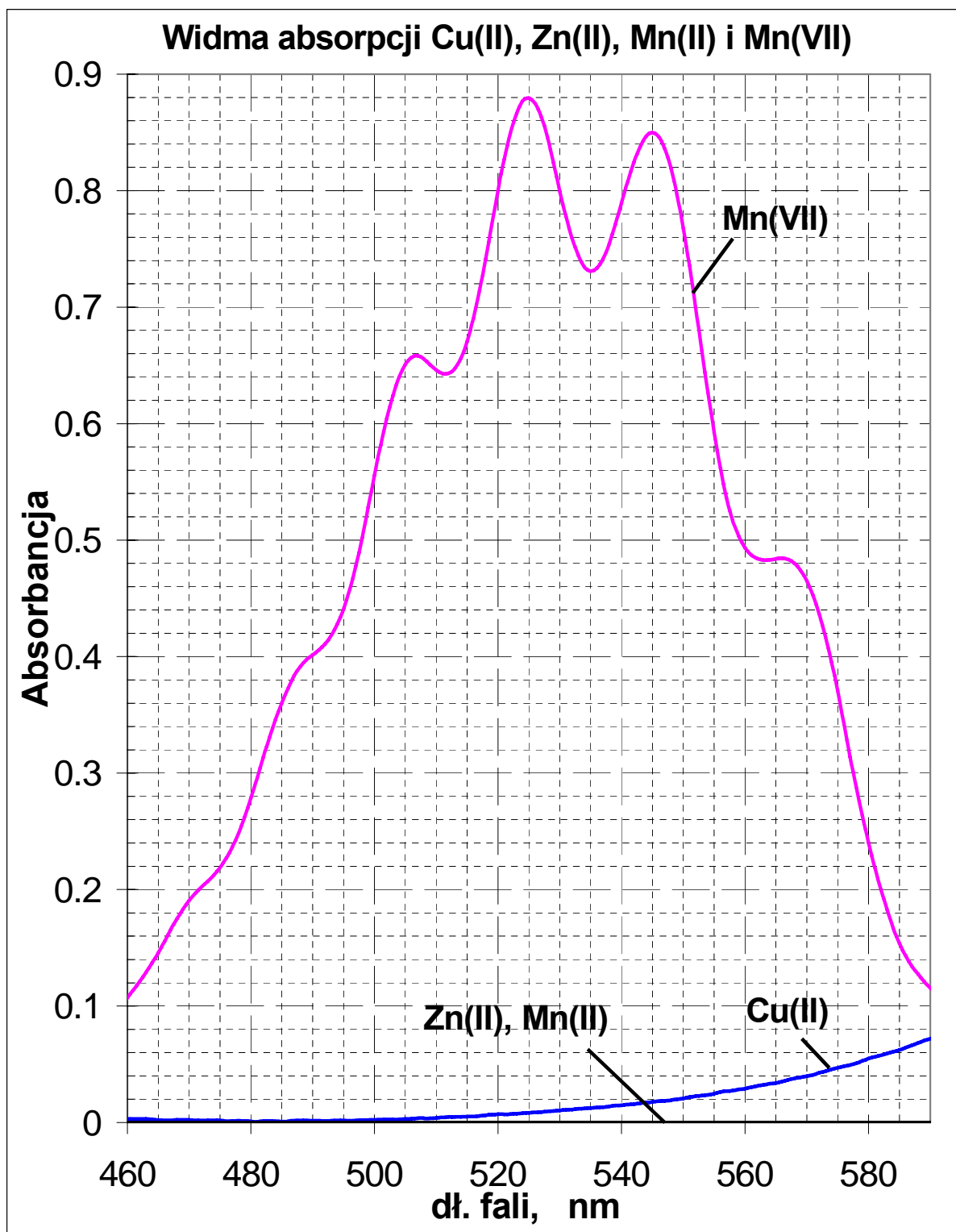
Wnioski:

w **próbówce 1 zestawu II** jest **srebro(I)** i **nikiel(II)**

w **próbówce 2 zestawu I** jest **miedź(II)** i **nikiel(II)**

Uzyskane wyniki nie wskazują na obecność Bi(III) w badanych roztworach.

Dopuszczalne jest inne logiczne uzasadnienie identyfikacji za pomocą podanych odczynników.



$$c_{\text{Mn(VII)}} = 10 \mu\text{g/cm}^3, c_{\text{Mn(II)}} = 10 \mu\text{g/cm}^3, c_{\text{Cu(II)}} = 2 \text{ mg/cm}^3, c_{\text{Zn(II)}} = 2 \text{ mg/cm}^3$$