



# ETAP III

27.03.2009

## Zadania laboratoryjne

### ZADANIE LABORATORYJNE I

#### **Badanie czystości leków**

Przedmiotem badania będzie techniczny kwas acetylosalicylowy (aspiryna), zanieczyszczony kwasem octowym. Próbkę takiej mieszaniny o masie  $x$  (nazwaną dalej próbką X) podzielono na trzy równe części:

- dwie części rozpuszczono w alkoholu i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$ , opisanej literą **A**

- trzecią część próbki rozpuszczono w roztworze wodorotlenku sodu i ogrzewano przez 15 min we wrzącej łaźni wodnej. Po oziębieniu roztwór przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $200\text{ cm}^3$ , opisanej literą **B** i rozcieńczono wodą do kreski.

Badania, które należy przeprowadzić, mają na celu ilościowe oznaczenie składu próbki X. Może być przy tym pomocna informacja, że kwas salicylowy reaguje w środowisku kwaśnym z bromem, z wydzieleniem  $\text{CO}_2$ .

Masz do dyspozycji następujące roztwory:

<b>Odczynnik:</b>	<b>Stężenie:</b>
wodorotlenek sodu	$0,1000\text{ mol/dm}^3$ , roztwór mianowany
bromian(V) potasu	$0,0200\text{ mol/dm}^3$ , roztwór mianowany
tiosiarczan sodu	roztwór mianowany o stężeniu $0,0500\text{ mol/dm}^3$

Sprzęt znajdujący się na stanowisku każdego zawodnika:

biureta	2 kolby stożkowe ze szlifem, poj. około $300\text{ cm}^3$
mały lejek	pipeta jednomiarowa na $25\text{ cm}^3$
zlewka o poj. $100\text{ cm}^3$	tryskawka z wodą destylowaną
cylinder miarowy lub pipeta wielomiarowa o poj. $25\text{ cm}^3$	

Na stanowisku zbiorczym znajdują się:

<b>Odczynnik:</b>	<b>Stężenie:</b>
bromek potasu	10% roztwór wodny
kwas chlorowodorowy	$2\text{ mol/dm}^3$ , roztwór wodny
jodek potasu	20% roztwór wodny
skrobia (wskaźnik)	1% roztwór wody
fenoloftaleina (wskaźnik)	0,5% roztwór w etanolu

## **Polecenia:**

- a. (3 pkt.) Podaj, jaki proces chemiczny zaszedł podczas ogrzewania badanej próbki w roztworze NaOH (przed wprowadzeniem do kolby **B**). Napisz równanie zachodzącej reakcji chemicznej.
- b. (4 pkt.) Przeczytaj podane niżej przepisy wykonawcze, zastanów się, które z nich będą Ci potrzebne i przedstaw w punktach proponowany tok analizy, prowadzącej do określenia składu próbki X (cel miareczkowania roztworów z kolb **A** i **B**, typ miareczkowania, wskaźnik).
- c. (3 pkt.) Podaj równania wszystkich reakcji chemicznych, zachodzących podczas Twojego postępowania analitycznego.
- d. (8 pkt.) Wyprowadź wzory, uwzględniające objętości i stężenia odpowiednich titrantów oraz współmierność naczyń miarowych, stanowiące podstawę obliczeń w punktach **e.-g.**
- e. (0-2 pkt.) Przeprowadź odpowiednie miareczkowanie oraz obliczenia i podaj, jaka sumaryczna liczba moli kwasów znajduje się w próbce X.
- f. (0-6 pkt.) Przeprowadź odpowiednie miareczkowanie oraz obliczenia i podaj, jaka jest masa kwasu acetylosalicylowego w próbce X.
- g. (0-4 pkt.) Przeprowadź odpowiednie miareczkowanie oraz obliczenia i podaj, jaka jest masa kwasu octowego w próbce X.
- h. (6 pkt.) Zaproponuj, jak należałoby zmodyfikować sposób analizy, gdyby badana próbka (oznaczona symbolem Y) była mieszaniną trójskładnikową, zawierającą obok kwasu acetylosalicylowego i octowego, także kwas salicylowy. Podaj wzory na liczbę milimoli każdego z tych trzech kwasów w próbce Y, uwzględniając liczbę milimoli i rodzaj oznaczonych kwasów w kolbach **A** i **B**.

Przy wyprowadzaniu wzorów stosuj symbole analogiczne do zamieszczonych w poniższej tabelce:

$n_{(1)kw}$	sumaryczna liczba moli kwasów w miareczkowanej próbce
$n_{(A)kw}$	sumaryczna liczba moli kwasów w kolbie A
$n_{(X)kw}$	sumaryczna liczba moli kwasów w próbce X
$m_{(B)acsal}$	masa kwasu acetylosalicylowego w kolbie B
$m_{(X)oct}$	masa kwasu octowego w próbce X
$n_{(... )acsal,sal}$	sumaryczna liczba moli kwasu acetylosalicylowego i salicylowego w kolbie ...

### Przepisy wykonawcze

#### ***Bezpośrednie oznaczanie kwasów karboksylowych***

W kolbie stożkowej umieść 25,0 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego oznaczane kwasy. Dodaj kilka kropli fenoloftaleiny i miareczkuj roztworem NaOH o znanym stężeniu do pojawienia się różowego zabarwienia.

#### ***Bromiano-jodometryczne oznaczanie kwasu salicylowego***

Próbkę roztworu kwasu salicylowego (np. 25,0 cm<sup>3</sup>) umieść w kolbie stożkowej ze szlifem. Dodaj dokładnie 25,0 cm<sup>3</sup> roztworu bromianu(V) potasu i 5 cm<sup>3</sup> roztworu bromku potasu. Dodaj szybko 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu chlorowodorowego i natychmiast zamknij kolbę. Wytrząsaj intensywnie zawartość kolby przez 2 minuty, po czym odstaw ją na 15 min w ciemne miejsce i co pewien czas zamieszaj. Uchyl lekko korek i dodaj 10 cm<sup>3</sup> roztworu jodku potasu. Zmyj korek wodą z tryskawki, zamknij kolbę, wymieszaj zawartość i pozostaw ją na 5 minut. Miareczkuj wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, aż brunatna barwa roztworu przejdzie w żółtawą. Dodaj ok. 2 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi jako wskaźnika i kontynuuj miareczkowanie do zaniku granatowego zabarwienia.

#### ***Oznaczanie kwasu acetylosalicylowego***

W kolbie stożkowej umieść badany roztwór, zawierający oznaczane estry kwasów. Dodaj np. 25,0 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o znanym stężeniu. Kolbę zakryj lejkiem i wstaw do zlewki z wodą. Ogrzewaj w stanie wrzenia przez 15 min. Roztwór ostudź, dodaj kilka kropli fenoloftaleiny i miareczkuj roztworem HCl o znanym stężeniu do zaniku różowego zabarwienia.

## ZADANIE LABORATORYJNE 2

### ***Żółte roztwory soli metali***

W czterech probówkach opisanych literami **A – D** znajdują się roztwory soli metali:

- zawartość jednej próbki stanowi mieszanina soli palladu(II) i platyny(IV), stosunek masowy Pd : Pt w mieszaninie jest zmienny, ale zawiera się w granicach od 1:2 do 2:1,
- pozostałe próbki zawierają pojedyncze sole: chromu(VI), złota(III) i wanadu(V).

Stężenie jonów metali wynosi nie więcej niż  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , a roztwory są zakwaszone kwasem chlorowodorowym.

W probówkach **1 - 4** znajdują się roztwory odczynników tworzących z jonami metali barwne połączenia. Są one opisane w poniższej tabeli.

Odczynnik	Postać	Działanie
$\alpha$ -furylodioksym	1% roztwór w acetonie	Pd(II) tworzy z nim chelat wewnętrzny, rozpuszczalny, z żółtym zabarwieniem, w chloroformie
1,5-difenylokarbazyd	0,25% roztwór w acetonie	charakterystyczna reakcja z chromem(VI)
woda utleniona	3% roztwór wodny	pomocna w wykrywaniu wanadu(V)
chlorek cyny(II)*	5% roztwór w HCl o stęż. $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$	tworzy z platynowcami barwne kompleksy (patrz wykres i tabelka barw)

\* Niewielka ilość  $\text{SnCl}_2$  w mieszaninie z chlorkiem cyny(IV) tworzy ze złotem(III) w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym tzw. purpurę Kasjusza.

Na wykresie, znajdującym się na stanowisku, pokazano zależność molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon$ ) barwnych kompleksów chlorku cyny(II) z palladem(II) i platyną(IV) od długości fali absorbowanego promieniowania. Podana zależność dotyczy roztworu, w którym stężenie  $\text{SnCl}_2$  wynosi 0,5%, a stężenie HCl -  $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ .

W tabeli pod rysunkiem podano stosunek absorpcji zmierzonej przy kilku długościach fali do absorpcji zmierzonej przy długości fali 635 nm dla roztworu sporządzonego przez zmieszanie  $2 \text{ cm}^3$  badanej przez Ciebie mieszaniny,  $1 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{SnCl}_2$  i dopełnieniu do  $10 \text{ cm}^3$  kwasem chlorowodorowym o stężeniu  $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Pomiaru dokonano po 20 minutach od zmieszania roztworów, po tym czasie absorpcja jest stabilna przez 3 godziny.

Na dole strony z wykresem znajduje się tabelka zawierająca informacje o tym, jaka barwa zasadnicza i dopełniająca odpowiada podanym zakresom długości fali. Pozwoli Ci to określić barwę kompleksów palladu i platyny z  $\text{SnCl}_2$ .

Masz do dyspozycji:

- sześć pustych probówek                      pipetki z polietylenu do odmierzania roztworów
- pipetę z podziałką,                              cylinder miarowy z korkiem
- papierek wskaźnikowy

Na stanowisku zbiorczym znajdują się:

- chloroform
- kwas chlorowodorowy o stężeniu  $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$
- 20% roztwór chlorku cyny(IV) w kwasie chlorowodorowym o stężeniu  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ .

Możesz korzystać także z roztworów używanych w zadaniu 1.

Na wydzielonym stanowisku znajduje się spektrofotometr, działający w zakresie promieniowania od 490 do 700 nm o możliwości pomiaru absorbancji do wartości 0,6. Grubość kuwety podana jest przy urządzeniu. Możesz dokonać pomiaru absorbancji przy jednej, wybranej długości fali.

#### Przepis wykonawczy

#### **Otrzymywanie purpury Kasjusza**

Do 2-3 cm<sup>3</sup> wody dodaj 1 cm<sup>3</sup> badanej próbki. W drugiej probówce zmieszaj 1 cm<sup>3</sup> roztworu SnCl<sub>4</sub> z jedną kroplą roztworu SnCl<sub>2</sub>. Dodaj kroplę tak przygotowanej mieszaniny do rozcieńczonego roztworu próbki. Po chwili pojawia się purpurowe zabarwienie wskazujące na obecność złota w badanej próbce.

#### **Polecenia:**

- a. (12 pkt.) Zidentyfikuj roztwory we wszystkich probówkach. Przedstaw w punktach krótkie uzasadnienie identyfikacji, przy czym musi to być opis co najmniej dwóch reakcji.
- b. (2 pkt.) Potwierdź, że mieszaninę stanowi pallad(II) i platyna(IV), wiedząc, że Pt(IV) na zimno nie reaguje z  $\alpha$ -furylodioksymem.
- c. (5 pkt.) Przedstaw w punktach sposób oznaczenia stężeń składników [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ] w mieszaninie. Uwzględnij sposób przygotowania roztworu do pomiaru spektrofotometrycznego. Podaj zasadę wyznaczenia składu ilościowego badanej mieszaniny. Podaj wyprowadzone wzory na stężenie palladu i platyny w roztworze przygotowanym do pomiaru spektrofotometrycznego.
- d. (0-5 pkt.) Podaj stężenie obydwu składników w badanej mieszaninie.

Uwaga!

DYSPONUJ ROZTWORAMI OSZCZĘDNIIE. BIERZ DO PRÓB PORCJE ROZTWORU NIE PRZEKRACZAJĄCE 1 cm<sup>3</sup>.

#### **Punktacja:**

zadanie 1 - 36 pkt.

zadanie 2 - 24 pkt.

RAZEM 60 pkt.

**Ważne! Odpowiedź na postawione polecenia musi znaleźć się w odpowiednich polach tabeli w karcie odpowiedzi. Tekst umieszczony poza wyznaczonymi miejscami w tabeli odpowiedzi nie będzie sprawdzany!**

**Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie. Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację i nie będą uwzględniane w odwołaniach!**

**Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz!**

**Czas trwania zawodów: 300 min**



# ETAP III

27.03.2009

## Rozwiązania zadań laboratoryjnych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

<i>Polecenie a.</i>	punktacja
Proces chemiczny, jaki zaszedł podczas ogrzewania, to: hydroliza acetylosalicylanu sodu do salicylanu sodu i octanu sodu.	2 pkt.
Równanie reakcji chemicznej: $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{ogrz}} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	1 pkt.
<b>Suma</b>	<b>3 pkt.</b>

<i>Polecenie b.</i>	punktacja
Plan analizy: 1. Oznaczenie sumy kwasów w kolbie <b>A</b> w bezpośrednim miareczkowaniu roztworem NaOH o znanym stężeniu, wobec wskaźnika fenoloftaleiny.	2 pkt.
2. Oznaczenie kwasu salicylowego w kolbie <b>B</b> metodą bromiano-jodometryczną w miareczkowaniu pośrednim, odwrotnym, za pomocą roztworu tiosiarczanu sodu o znanym stężeniu, wobec skrobi.	2 pkt.
<b>Suma</b>	<b>4 pkt.</b>

<i>Polecenie c.</i>	punktacja
Podczas analizy zaszły reakcje opisane równaniami: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5 pkt.
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5 pkt.
$\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,5 pkt.
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_2\text{Br}_3 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}^+ + \text{CO}_2$	0,5 pkt.
$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$	0,5 pkt.
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,5 pkt.
<b>Suma</b>	<b>3 pkt.</b>

<b>Polecenie d.</b>	<b>punktacja</b>
Ad.e. Sumaryczna liczba moli kwasów w próbce [mmole] $n_{(X)kw} = 1,5 \cdot n_{(A)kw} \qquad n_{(A)kw} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot \frac{100}{25}$	2 pkt.
Ad.f. Masa kwasu acetylosalicylowego [mg] $m_{(B)acsal} = \frac{200}{25} \cdot (V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} V_{tios} \cdot c_{tios}) \cdot M_{acsal}$ $m_{(X)acsal} = 3 \cdot m_{(B)acsal}$	3 pkt.
Ad.g. Masa kwasu octowego [mg] $m_{(A)oct} = [V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot \frac{100}{25} - (V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} V_{tios} \cdot c_{tios}) \cdot \frac{400}{25}] \cdot M_{oct}$ $m_{(X)oct} = 1,5 \cdot m_{(A)oct}$	3 pkt.
<b>Suma</b>	<b>8 pkt.</b>

<b>Polecenia e.-g.</b>				<b>punktacja</b>
Rodzaj miareczkowania, użyty titrant	V[cm <sup>3</sup> ]	Vśr [cm <sup>3</sup> ]	Sumaryczna liczba mmoli kwasów	0-2 pkt.
Miareczkowanie bezpośrednie kwasów, mianowany roztwór NaOH	15,3 14,9 14,95	14,97	$n_{(X)kw} = 8,98$	
Odmiareczkowanie wydzielonego jodu, mianowany roztwór tiosiarczanu sodu	26,0 25,8 25,8	25,80	Masa kwasu acetylosalicylowego [mg] $m_{(X)acsal} = 1232,6$	
			Masa kwasu octowego [mg] $m_{(X)oct} = 128,4$	0-4 pkt.
			<b>Suma</b>	<b>12 pkt.</b>

<b>Polecenie h.</b>	<b>punktacja</b>
<p>1. Rozpuszczenie 2/3 badanej próbki Y w alkoholu, roztwór w kolbie A. Oznaczenie sumy wszystkich kwasów w kolbie A w bezpośrednim miareczkowaniu roztworem NaOH o znanym stężeniu wobec fenoloftaleiny, <math>n_{(A)kw} = n_{(A)acsal} + n_{(A)sal} + n_{(A)oct}</math></p> <p>2. Rozpuszczenie 1/3 badanej próbki Y w znanej ilości roztworu NaOH, przeprowadzenie hydrolizy acetylosalicylanu sodu, roztwór w kolbie B. Oznaczenie sumy kwasów w kolbie B w odwrotnym miareczkowaniu roztworem HCl do odbarwienia fenoloftaleiny, <math>n_{(B)kw} = 2 \cdot n_{(B)acsal} + n_{(B)sal} + n_{(B)oct}</math></p> <p>3. Oznaczenie kwasu salicylowego (obecnego w próbce i powstałego w wyniku hydrolizy acetylosalicylanu sodu) w kolbie B metodą bromiano-jodometryczną</p> $n_{(B)acsal,sal} = n_{(B)acsal} + n_{(B)sal}$ $n_{(Y)acsal} = 3 \cdot n_{(B)kw} - 1,5 \cdot n_{(A)kw};$ $n_{(Y)sal} = 3 \cdot n_{(B)acsal,sal} - (3 \cdot n_{(B)kw} - 1,5 \cdot n_{(A)kw});$ $n_{(Y)oct} = 1,5 \cdot n_{(A)kw} - 3 \cdot n_{(B)acsal,sal}$	
<b>Suma</b>	<b>6 pkt.</b>

## Komentarz do rozwiązania zadania 1

### Ad polec. d-g

Kwas acetylosalicylowy jest zarówno kwasem jak i estrem. Bezpośrednie miareczkowanie próbki, zawierającej kwas acetylosalicylowy i kwas octowy, za pomocą wodorotlenku sodu o znanym stężeniu, wobec fenoloftaleiny, pozwoli określić liczbę moli kwasów ( $n_{(1)kw}$ ) w miareczkowanym roztworze:  $n_{(1)kw} = n_{oct} + n_{acsal}$

Uwzględniając współmierność kolby i pipety można obliczyć sumaryczną liczbę moli kwasów w kolbie **A**, a następnie w próbce X, zgodnie ze wzorami zamieszczonymi w tabeli.

Aby określić zawartość kwasu acetylosalicylowego w próbce, należy oznaczyć salicylan sodu powstały w wyniku hydrolizy tego kwasu. Po zakwaszeniu roztworu powstaje kwas salicylowy, który należy zbromować. Ilość bromu powstała w układzie zależy od ilości dodanego bromianu (w reakcji synproporcjonacji z bromkami w środowisku kwaśnym). Nieprzereagowany (w reakcji bromowania) brom utlenia dodane jony jodkowe do jodu, a ten z kolei jest odmiareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.

Z różnicy pomiędzy dodaną ilością bromu (powstałą z  $KBrO_3$ ), a ilością jodu odmiareczkowanego za pomocą tiosiarczanu sodu, otrzymuje się liczbę moli kwasu salicylowego w kolbie **B**. Na podstawie uzyskanego wyniku miareczkowania  $V_{tios}$  [ $cm^3$ ] roztworu tiosiarczanu sodu można obliczyć liczbę moli bromu, która przereagowała z kwasem salicylowym.

Zgodnie z równaniami reakcji, z jednego mola bromianu powstają 3 mole bromu. Z kolei 3 mole bromu reagują z jednym molem kwasu salicylowego, tak więc 1 mol bromianu odpowiada 1 molowi kwasu salicylowego. Jeden mol bromu nie zużytego podczas bromowania, w reakcji z jonami jodkowymi, daje 1 mol jodu (jeden mol  $KBrO_3$  generuje 3 mole jodu), który reaguje z tiosiarczanem (1 mol jodu z dwoma molami tiosiarczanu), tak więc 1 mol bromianu odpowiada 6 molom tiosiarczanu.

$$n_{acsal} = (n_{KBrO_3} - \frac{1}{6} n_{tios}) \text{ [mmol]}$$
$$n_{(B)acsal} = (V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} c_{tios} \cdot V_{tios}) \cdot \frac{200}{25} \text{ [mmol]}$$

W całej próbce X jest 3 razy więcej kwasu, więc:

$$n_{(X)acsal} = 3 \cdot n_{(B)acsal} = (V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} c_{tios} \cdot V_{tios}) \cdot \frac{600}{25}$$

Uwzględniając miareczkowanie za pomocą roztworu NaOH, miareczkowanie za pomocą tiosiarczanu oraz pamiętając, że w kolbie **B** jest dwukrotnie mniejsza część próbki niż w kolbie **A**, znajduje się liczbę moli kwasu octowego obecnego w kolbie A.

$$n_{(A)acsal} = 2 \cdot n_{(B)acsal} \text{ [mmol]}$$
$$n_{(A)oct} = n_{(A)kw} - 2 \cdot n_{(B)acsal} \text{ [mmol]}$$
$$n_{(A)oct} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot \frac{100}{25} - 2 \cdot (V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} V_{tios} \cdot c_{tios}) \cdot \frac{200}{25}$$

W całej badanej próbce jest 1,5 razy więcej kwasu, więc:

$$n_{(X)oct} = 1,5 \cdot n_{(A)oct} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot \frac{150}{25} - \left( V_{KBrO_3} \cdot c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} \cdot V_{tios} \cdot c_{tios} \right) \cdot \frac{600}{25}$$

Obliczając masę poszczególnych kwasów należy liczbę milimoli każdego z nich pomnożyć przez odpowiednią masę jednego milimola kwasu.

$$m_{(X)oct} \text{ [mg]} = n_{(X)oct} \cdot M_{oct} = n_{(X)oct} \text{ [mmol]} \cdot 60,05 \text{ [mg/mmol]}$$
$$m_{(X)acsal} \text{ [mg]} = n_{(X)acsal} \cdot M_{acsal} = n_{(X)acsal} \text{ [mmol]} \cdot 180,16 \text{ [mg/mmol]}$$

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

Przykładowe rozmieszczenie próbek do analizy:

Probówka	Roztwór jonu metalu	Probówka	Substancja
<b>A</b>	Au(III)	<b>1</b>	$\alpha$ -furylodioksym
<b>B</b>	Pd(II) i Pt(IV)	<b>2</b>	1,5 –difenylokarbazyd
<b>C</b>	V(V)	<b>3</b>	SnCl <sub>2</sub>
<b>D</b>	Cr(VI)	<b>4</b>	Woda utleniona

Przykładowy skład roztworu mieszaniny:  $c_{Pd} = 60 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $c_{Pt} = 56 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 

<b>Polecenie a.</b>				
Nr próbki	Identyfikacja (nazwa lub wzór)	Pkt. za identyfikację	Uzasadnienie	Pkt. za uzasadnienie
<b>1</b>	$\alpha$ -furylodioksym	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ nierozpuszczalny w wodzie (roztwór acetonowy);</li> <li>◇ z Pd(II) tworzy w środowisku kwaśnym żółty, kłaczkowaty osad;</li> <li>◇ z innymi jonami metali nie reaguje;</li> </ul>	0,75
<b>2</b>	1,5–difenylokarbazyd	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ nierozpuszczalny w wodzie (roztwór acetonowy);</li> <li>❖ z Cr(VI) tworzy w środowisku kwaśnym kompleks o fioletowym zabarwieniu;</li> <li>❖ z wanadem tworzy brązowe zabarwienie;</li> </ul>	0,75
<b>3</b>	SnCl <sub>2</sub>	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ roztwór wodny, silnie kwaśny, łatwo hydrolizuje, ma właściwości redukujące;</li> <li>◇ z Pd(II) tworzy kompleks o zielonym zabarwieniu;</li> <li>◇ z Pt(IV) tworzy kompleks o żółtym zabarwieniu;</li> </ul>	0,75
<b>4</b>	Woda utleniona	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ roztwór wodny, niemal obojętny;</li> <li>❖ właściwości utleniające (KI do I<sub>2</sub>);</li> <li>❖ z V(V) tworzy kompleks o barwie czerwono-brązowej;</li> <li>❖ z chromem(VI) daje błononiebieskie zabarwienie;</li> </ul>	0,75
<b>A</b>	Au(III)	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ tworzenie purpury Kasjusza (wg przepisu);</li> <li>◇ z SnCl<sub>2</sub> powstaje żółty osad o barwie oliwkowej;</li> </ul>	0,75
<b>B</b>	Pd(II) i Pt(IV)	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ z SnCl<sub>2</sub> powstaje kompleks o barwie zielonej;</li> <li>❖ z <math>\alpha</math>-furylodioksymem w środowisku kwaśnym powstaje żółty kłaczkowaty osad;</li> <li>❖ z jonami jodkowymi (z KI) powstaje kompleks o czerwono-brązowym zabarwieniu;</li> </ul>	0,75
<b>C</b>	V(V)	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ z SnCl<sub>2</sub> następuje odbarwienie żółtego roztworu, pojawia się nieniebieskie zabarwienie;</li> <li>◇ z wodą utlenioną powstaje kompleks o czerwono-brązowym zabarwieniu;</li> </ul>	0,75
<b>D</b>	Cr(VI)	0,75	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ z SnCl<sub>2</sub> następuje odbarwienie żółtego roztworu;</li> <li>❖ z 1,5–difenylokarbazydem w środowisku kwaśnym powstaje kompleks o fioletowej barwie;</li> <li>❖ z H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> powstaje błononiebieskie, zanikające zabarwienie;</li> </ul>	0,75
<b>Suma</b>		<b>6 pkt.</b>	<b>Suma</b>	<b>6 pkt.</b>



<b>Polecenie b.</b>	<b>Punktacja</b>
<p>Platyna(IV) na zimno nie reaguje z <math>\alpha</math>-furylodioksymem, a pallad daje z nim chelatowe połączenie. Powstały związek palladu można wyekstrahować chloroformem. O obecności palladu w próbce świadczy żółte zabarwienie warstwy chloroformowej. Bezbarwna warstwa wodna po dodaniu <math>\text{SnCl}_2</math> zabarwia się na żółto w obecności platyny w badanym roztworze.</p> <p><i>lub:</i></p> <p>Molowy współczynnik absorpcji kompleksu palladu ma taką samą wartość przy długości fali 432 nm i 635 nm (<math>\epsilon_{\text{Pd},635} = \epsilon_{\text{Pd},432}</math>). Jeśli próbka zawierałaby tylko pallad, to po dodaniu <math>\text{SnCl}_2</math> powstałby roztwór o zielonym zabarwieniu, który wykazywałby taką samą absorbancję przy 432 i 635 nm. Z tabeli pod wykresem można odczytać, że dla 432 nm stosunek absorbancji przy tej długości fali do absorbancji przy 635 nm wynosi więcej niż 1, co znaczy że badana próbka zawiera platynę.</p>	2 pkt.
<b>Suma</b>	<b>2 pkt.</b>

<b>Polecenie c.</b>	<b>Punktacja</b>
<p><b>Przygotowanie roztworu do pomiaru spektrofotometrycznego</b></p> <p>Zmieszanie 2 cm<sup>3</sup> badanej mieszaniny, 1 cm<sup>3</sup> roztworu <math>\text{SnCl}_2</math> i dopełnieniu do 10 cm<sup>3</sup> kwasem chlorowodorowym o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. Odstawienie na 20 minut.</p>	1 pkt.
<p><b>Zasada wyznaczenia składu ilościowego badanej mieszaniny</b></p> <p>Przy <math>\lambda_{\text{max}}</math> kompleksu palladu 635 nm kompleks platyny nie absorbuje. Pomiar absorbancji przy tej długości fali, po uwzględnieniu wartości <math>\epsilon_{\text{Pd},635}</math> i długości drogi optycznej <math>l</math> pozwoli na wyznaczenie stężenia palladu.</p> <p>Dla długości fali 432 nm <math>\epsilon_{\text{Pd},635} = \epsilon_{\text{Pd},432}</math>. Z tabeli pod wykresem należy odczytać, że stosunek absorbancji przy 432 nm do absorbancji przy 635 nm wynosi 2,216 co pozwala na wyznaczenie sumy absorbancji kompleksów palladu i platyny. Odejmując od sumy absorbancji obu kompleksów absorbancję kompleksu palladu równą absorbancji badanego roztworu zmierzoną przy 635 nm otrzymuje się absorbancję kompleksu platyny. Po uwzględnieniu wartości <math>\epsilon_{\text{Pt},432}</math> i długości drogi optycznej <math>l</math> wyznacza się stężenie platyny.</p>	2 pkt.
<p><b>Wzory:</b> <math>A_{\text{Pd+Pt},432} = 2,216 \cdot A_{\text{Pd},635}</math>      <math>A_{\text{Pt},432} = A_{\text{Pd+Pt},432} - A_{\text{Pd},635} = (2,216 - 1) \cdot A_{\text{Pd},635}</math></p> $c_{\text{Pd}} [\mu\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{A_{635}}{\epsilon_{\text{Pd},635} \cdot l} \cdot M_{\text{Pd}} \cdot 1000$ $c_{\text{Pt}} [\mu\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{(2,216 - 1) \cdot A_{635}}{\epsilon_{\text{Pt},432} \cdot l} \cdot M_{\text{Pt}} \cdot 1000$	2 pkt.
<b>Suma</b>	<b>5 pkt.</b>

<b>Polecenie d.</b>				<b>Punktacja</b>
Objętość próbki [cm <sup>3</sup> ]	2	Analit	Absorbancja (dł. fali)	Stężenie $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
Objętość roztworu [cm <sup>3</sup> ]	10	Pd(II)	0,290 (635 nm)	59,8
Długość drogi optycznej [cm]	1,00	Pt(IV)	0,353 (432 nm)	55,5
<b>Suma</b>				<b>5 pkt.</b>

## **Komentarz do rozwiązania zadania 2**

### **Ad polec. a.**

Identyfikację należy rozpocząć od wykrycia roztworu  $\text{SnCl}_2$ . Jest to jeden z roztworów wodnych o wyraźnie kwaśnym odczynie (sprawdzenie papierkiem wskaźnikowym). Po rozcieńczeniu wodą roztwór mętnieje na skutek hydrolizy. W reakcji z  $\text{Pd(II)}$  tworzy kompleks o zielonym zabarwieniu, a z  $\text{Pt(IV)}$  - o żółtym zabarwieniu. Taka sytuacja ma miejsce w próbówce **3**.

Po działaniu wykrytym  $\text{SnCl}_2$  na roztwory z próbek **A-D** (do  $1 \text{ cm}^3$  badanych roztworów należy dodać ok.  $0,5 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{SnCl}_2$ ) obserwuje się efekty opisane w tabeli.

Taki przebieg prób wskazuje, że w próbówce **A** znajduje  $\text{Au(III)}$ , w próbówce **B** – mieszanina  $\text{Pd(II)}$  i  $\text{Pt(IV)}$ , w **C** –  $\text{V(V)}$  lub  $\text{Cr(VI)}$ , a w **D** –  $\text{Cr(VI)}$  lub  $\text{V(V)}$ .

Potwierdzeniem obecności złota w próbówce **A** jest utworzenie purpury Kasjusza (według podanego przepisu wykonawczego).

Potwierdzeniem obecności wanadu w próbówce **C** jest pojawienie się brunatno-czerwonego zabarwienia po dodaniu roztworu z próbówki **4**, co wskazuje na obecność w niej wody utlenionej. Dodanie wody utlenionej do próbówki **D** powoduje powstanie niebieskawego, zanikającego zabarwienia od powstającego nadtlenku chromu.

Zmieszanie zawartości próbówki **D** z acetonowym roztworem z próbówki **2** prowadzi do pojawienia się fioletowego zabarwienia, co świadczy o obecności  $\text{Cr(VI)}$  w próbówce **D** i 1,5 – difenylokarbazydu w próbówce **2**. Potwierdzeniem obecności 1,5-difenylokarbazydu jest brunatne zabarwienie po zmieszaniu roztworu z próbówki **2** i próbówki **C**, bowiem wanad(V) tworzy z 1,5-difenylokarbazydem brunatne zabarwienie (ekstrahowalne do warstwy chloroformowej).

Wykrycie  $\alpha$ -furylodioksymu w próbówce **1** umożliwia reakcja z zawartością próbówki **B**, w której powstaje żółty, kłaczkowaty osad  $\alpha$ -furylodioksymianu palladu, ekstrahowalny chloroformem.

### **Ad polec. d**

Przy obliczaniu stężenia  $\text{Pd(II)}$  i  $\text{Pt(IV)}$  w próbce należy uwzględnić, jaką objętość badanej próbki  $V_P$  pobrano do sporządzenia roztworu oraz jaką objętość roztworu  $V_R$  przygotowano do pomiaru spektrofotometrycznego.

Dysponując cylindrem miarowym z korkiem i pipetką z podziałką należy odmierzyć np.  $2 \text{ cm}^3$  (absorbancja przygotowanego roztworu nie powinna zbytnio przekraczać wartości 0,5) roztworu badanej mieszaniny, dodać  $1 \text{ cm}^3$  chlorku cyny(II) i dopełnić kwasem chlorowodorowym do  $10 \text{ cm}^3$ . Po 20 minutach zmierzyć absorbancję przy długości fali 635 nm. Wynosi ona **0,290**.

Stężenie platynowców w przygotowanym roztworze należy obliczyć z wyprowadzonych wyżej wzorów, odczytując z wykresu wartość molowych współczynników absorpcji.  $\epsilon_{\text{Pd},635}$  wynosi 2580, zaś  $\epsilon_{\text{Pt},432}$  ma wartość  $6200 [\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ .

Grubość warstwy absorbującej należy spisać ze spektrofotometru używanego do pomiaru absorbancji. Obliczając stężenie w próbce należy uzyskane wyniki stężeń pomnożyć przez  $V_R$  i podzielić przez  $V_P$ , czyli odpowiednio 10 i  $2 \text{ cm}^3$ .