



## ETAP II

28.01.2012

# Zadanie laboratoryjne

### Reakcje kompleksowania

Reakcje kompleksowania są często stosowane w praktyce laboratoryjnej. Znaną metodą analizy ilościowej jest kompleksometria, oparta na stechiometrii reakcji jonów metali z ligandami. W miareczkowaniu kompleksometrycznym stosowane są tzw. metalowskaźniki, które z jonami metali tworzą barwne, niezbyt trwałe połączenia. W punkcie końcowym, kiedy jony metalu zostaną związane przez dodawane ligandy, następuje uwolnienie metalowskaźnika, czemu towarzyszy zmiana barwy roztworu.

Reakcje kompleksowania odgrywają istotną rolę również w analizie jakościowej, gdyż mogą zmieniać potencjały układów redoks, zapobiegać strącaniu osadów, lub dawać charakterystyczne barwne produkty.

Podczas analizy mieszaniny kationów metali zdarza się, że różne jony ulegają podobnym reakcjom, co utrudnia ich wykrycie. W takich sytuacjach pomocne jest kompleksowanie, gdyż można tak dobrać ligandy, żeby jeden z analizowanych kationów się z nimi połączył i nie przeszkadzał w danej reakcji charakterystycznej. Taki zabieg nazywamy maskowaniem. Typowymi ligandami stosowanymi do maskowania są fluorki, winiany, cytryniany, oraz EDTA.

Jeżeli „zamaskowany” kation musi być podany dalszej analizie, przeprowadza się proces demaskowania. Często polega on na zakwaszeniu roztworu, gdyż większość ligandów maskujących stanowią aniony słabych kwasów, które przyłączają jony  $H^+$  i kompleks ulega rozkładowi.

Czasem wprowadza się też inną substancję, która tworzy z ligandami maskującymi trwalsze połączenia niż jon maskowany (np. kwas borowy dla jonów fluorkowych).

W probówkach oznaczonych nr 1-10 znajdują się roztwory zawierające jony i substancje wymienione (w przypadkowej kolejności) w Tabeli 1.

Tabela 1

Nazwy jonów metali i ligandów oraz ich wzory	Nazwy pozostałych substancji
Kompleks żelaza(III) z jonami fosforanowymi ( $Fe(PO_4)_2^{3-}$ )	Siarczan(VI) glinu
Kompleks żelaza(III) z jonami winianowymi ( $Fe(win)_3^{3-}$ )	Jodek potasu
Kompleks żelaza(III) z EDTA ( $FeY^-$ )	Tiocyanian potasu (KSCN)
Akwakompleks miedzi(II) (w uproszczeniu $Cu^{2+}$ )	Fluorek sodu
Kompleks miedzi(II) z jonami winianowymi ( $Cu(win)_2^{2-}$ )	
Kompleks miedzi(II) z EDTA ( $CuY^{2-}$ )	

Stężenie substancji w tych roztworach jest różne, ale nie przekracza  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ . Stężenie miedzi(II) i żelaza(III) we wszystkich roztworach wynosi  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  a stężenia ligandów są znacznie większe. Stężenie roztworu soli glinu wynosi  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ .

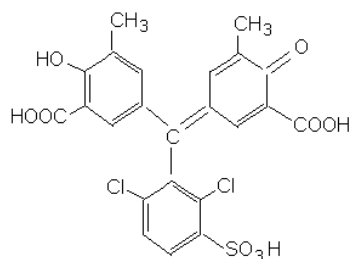
Kompleksy fosforanowe metali, w odróżnieniu od kompleksów winianowych i z EDTA, są trwałe w kwaśnym środowisku.

W probówkach opisanych literami **A-F** znajdują się roztwory substancji organicznych, wymienionych (w przypadkowej kolejności) w Tabeli 2.

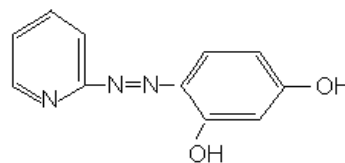
Tabela 2

Nazwy substancji i proponowane skróty, które można stosować w opisie analizy			
<b>Sacharoza</b>	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	<b>Kwasu sulfosalicylowy</b>	(K <sub>SS</sub> )
<b>Glicyna</b>	(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)	<b>PAR (4-(2-pirydyloazo)rezorcynol)</b>	(HIn <sub>1</sub> )
<b>Skrobia</b> (w postaci kleiku)		<b>Chromazurol S</b>	(HIn <sub>2</sub> )

Roztwory te mają stężenie 5%, poza chromazuolem S (0,05%), PAR-em (0,1%) i skrobią (1%).



Chromazurol S



PAR 4-(2-pirydyloazo)rezorcynol

PAR i kwas sulfosalicylowy są stosowane jako metalowskaźniki w miareczkowaniu roztworami EDTA odpowiednio jonów miedzi(II) i żelaza(III). Chromazurol S jest wykorzystywany do spektrofotometrycznego oznaczania jonów glinu i pośrednio jonów fluorkowych. Sól sodowa etylenodiaminotetraoctanożelazianu(III) jest słabo rozpuszczalna w roztworze o odczynie zasadowym.

Na każdym stanowisku znajduje się: 10 pustych probówek, 4 papierki wskaźnikowe, pipetki z polietylenu (lub pipety Pasteura) do odmierzania roztworów, łapa do probówek, tryskawka z wodą destylowaną.

Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji: roztwór NaOH o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup> i HCl o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> oraz łaźnię wodną.

Do identyfikacji używaj obydwu zestawów probówek **1-10** i **A-F**.

#### Polecenia:

- (2,5 pkt.) Zaproponuj prawdopodobne rozmieszczenie substancji w probówkach, biorąc pod uwagę barwę i odczyn roztworów.
- (5 pkt.) Przedstaw plan postępowania mający na celu identyfikację substancji.
- (34,5 pkt.) Podaj, jakie substancje znajdują się w probówkach oznaczonych numerami **1-10** oraz literami **A - F**. Każdą identyfikację uzasadnij dwiema obserwacjami. Zapach własny substancji i barwa nie są podstawą identyfikacji.
- (5 pkt.) Napisz w formie jonowej równania reakcji stanowiących podstawę identyfikacji i przy każdym równaniu zaznacz, której probówki dotyczy dana reakcja.
- (3 pkt.) Na podstawie przeprowadzonych obserwacji uszereguj według wzrastającej trwałości, kompleksy miedzi i żelaza występujące w zadaniu oraz powstające w toku analizy.

#### Gospodaruj oszczędnie otrzymanymi roztworami!

Pełna punktacja za uzasadnienie będzie przyznawana za identyfikację popartą co najmniej dwiema wykonanymi próbami. Ocenianych będzie dziesięć nie powtarzających się równań reakcji.

**Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!**

**Czas rozwiązywania 300 min**



## ETAP II

28.01.2012

### Rozwiązanie zadania laboratoryjnego

Przykładowy zestaw roztworów:

Probówka	Jony i substancje
1	Fe(III), fosforany
2	Fe(III), winiany
3	Cu(II), azotany
4	Cu(II), winiany
5	Fe(III), EDTA
6	Cu(II), EDTA
7	Jodek potasu
8	Fluorek sodu
9	$Al_2(SO_4)_3$
10	Tiocyanian potasu

Probówka	Substancje
A	Sacharoza
B	Glicyna
C	Kwas sulfosalicylowy
D	Kleik skrobiowy
E	Chromazurol S
F	PAR

<i>a.</i> Barwa roztworów i ich odczyn a rozmieszczenie substancji	Pkt.
Trzy roztwory z probówek <b>1-10</b> , tj. <b>3, 4 i 6</b> są niebieskie, znajdują się tam jony miedzi(II) w postaci akwakompleksów oraz z winianami i EDTA. Dwa roztwory, <b>2 i 5</b> są żółte, zawierają jony Fe(III) skompleksowane jonami winianowymi i EDTA. Roztwór z probówki <b>1</b> , jako jedyny z bezbarwnych roztworów, ma odczyn kwaśny, co może wskazywać na kompleks fosforanowy Fe(III).	1,5
Probówki <b>E i F</b> zawierają prawdopodobnie roztwory chromazurolu S lub PAR-u, które mają brunatno-żółte zabarwienie. Kwaśny odczyn roztworu wykazuje jedynie probówka <b>C</b> , może się tam znajdować kwas sulfosalicylowy.	1

<i>b.</i> Plan analizy	Pkt.
Działanie roztworem NaOH na roztwory z probówek <b>1-10</b> w celu wykrycia jonów miedzi(II) w postaci akwakompleksów, jonów żelaza(III) w postaci kompleksów fosforanowych, jonów żelaza(III) w kompleksie EDTA	1
Użycie wykrytego akwakompleksu miedzi do sprawdzenia obecności jonów jodkowych, tiocyanianowych i glicyny.	0,5
Wykorzystanie wykrytego kompleksu żelaza(III) z fosforanami do identyfikacji tiocyanianów i kwasu sulfosalicylowego.	0,5

Rozróżnienie kompleksów miedzi(II) z winianami i EDTA (po demaskowaniu kwasem chlorowodorowym) w reakcji z jodkami i skrobią. Wykorzystanie reakcji z sacharozą (po konwersji do cukrów prostych) lub wykorzystanie PAR-u.	<b>1</b>
Rozróżnienie kompleksów żelaza(III) z winianami i EDTA w reakcji z jonami tiocyjanianowymi (demaskowanie kwasem chlorowodorowym) lub w reakcji z kwasem sulfosalicylowym.	<b>1</b>
Rozróżnienie żółto-brunatnych roztworów substancji organicznych przez reakcję z jonami miedzi(II) i glinu. Wykrycie jonów fluorkowych w maskowaniu glinu po reakcji z chromazuolem S	<b>1</b>

Skróty i symbole stosowane w poniższym opisie analizy:

pr1 – roztwór z próbówki 1, bz – bez zmian, ogrzew. – ogrzewanie, nadm. – w nadmiarze

c. Identyfikacja roztworów zawierających substancje nieorganiczne			
Nr prob	Wykryto	Uzasadnienie	Pkt.
<b>1</b>	Fe(III), fosforany	Bezbarwny (bardzo słabo żółty), odczyn kwaśny +NaOH → żółtawy osad + HCl → rozpuszcza się + pr10 → krwistoczerwone zabarwienie + prC → fioletowe zabarwienie, + pr5 → odbarwienie + prC → fioletowe zabarwienie, + pr8 → odbarwienie	<b>1 i 1,5 u</b>
<b>2</b>	Fe(III), winiany	Roztwór żółty, odczyn bliski obojętnego + NaOH → bz + pr10 → żółte zabarwienie, + HCl → krwistoczerwone zabarwienie + prC → fioletowe zabarwienie + pr5 → odbarwienie + pr8 → odbarwienie	<b>1 i 1,5 u</b>
<b>3</b>	Cu(II)	Niebieskawy, + NaOH → niebieski osad, nierozp. w nadm. + HCl → rozpuszcza się, + pr7 → brunatne zmętnienie, + prD → granatowe zabarwienie + prB → niebiesko-granatowe zabarwienie + prF → czerwone zabarwienie, + pr6 → zielonkawe zabarwienie	<b>1 i 1 u</b>
<b>4</b>	Cu(II), winiany	niebieski, + NaOH → bz prA + HCl ogrzew., +pr4 ogrzew. → czerwony osad + pr7 → bz, + HCl → brunatne zmętnienie, + prD → granatowe zabarwienie + prF → czerwone zabarwienie	<b>1 i 1,5 u</b>
<b>5</b>	Fe(III) EDTA	Żółty, + NaOH → bz, nadmiar NaOH → pomarańczowe zmętnienie + pr8 → bz + prC → bz + pr10 → bz, + HCl → pomarańczowe zabarwienie	<b>1 i 1,5 u</b>

<b>6</b>	Cu(II), EDTA	Intensywnie niebieski, + NaOH → bz prA + HCl ogrzew., + pr6 ogrzew. → bz + pr7 → bz, + HCl → brak reakcji + prF → brak reakcji, zielonkawe zabarwienie	<b>1 i</b> <b>1,5 u</b>
<b>7</b>	KI	Bezbarwny, odczyn obojętny + pr3 → brunatne zmętnienie, + prD → granatowe zabarwienie + pr1 → bz, + HCl → żółte zabarwienie, + prD → granatowe zabarwienie	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>8</b>	NaF	Bezbarwny, odczyn zasadowy pr1 + prC → fioletowe zabarwienie, + pr8 → odbarwienie + pr2 → odbarwienie pr9 + prE → fioletowe zabarwienie, + pr8 → odbarwienie	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>9</b>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bezbarwny, odczyn obojętny + NaOH → bz + prE → fioletowe zabarwienie, + pr8 → pomarańczowe zabarwienie + prE → fioletowe zabarwienie, + HCl → bz	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>10</b>	KSCN	Bezbarwny, odczyn obojętny + pr3 → zielono-brunatne zabarwienie + pr1 → czerwone zabarwienie + pr2 → pomarańczowe zabarwienie, + HCl → krwistoczerwone zabarwienie	<b>1 i</b> <b>1 u</b>

<b>c. Identyfikacja roztworów zawierających substancje organiczne</b>			
<b>Nr prob.</b>	<b>Wykryto</b>	<b>Uzasadnienie</b>	<b>Pkt.</b>
<b>A</b>	Sacharoza	Bezbarwny, odczyn obojętny + pr3 + K → bz + HCl ogrzew., + NaOH + pr4 ogrzew. → czerwony osad + HCl ogrzew., + NaOH + pr3 ogrzew. → czerwony osad + HCl ogrzew., + NaOH + pr6 ogrzew. → bz	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>B</b>	Glicyna	Bezbarwny, odczyn obojętny + pr1 → nikiel, pomarańczowe zabarwienie + pr3 → niebiesko-granatowe zabarwienie + pr4 → ciemnoniebieskie zabarwienie + pr6 → bz	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>C</b>	Kwas sulfo- salicylowy	Bezbarwny, odczyn kwaśny + pr1 → fioletowe zabarwienie + pr2 → fioletowe zabarwienie + pr6 → brak zabarwienia	<b>1 i</b> <b>1 u</b>

<b>D</b>	skrobia	Bezbarwny, odczyn obojętny + pr3 + pr7 → granatowe zabarwienie + pr2 + pr7 + HCl → granatowe zabarwienie + HCl ogrzew., + NaOH + pr4 ogrzew. → bz	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>E</b>	Chromazurol S	Żółto-brunatny + pr9 → fioletowe zabarwienie, + pr8 → pomarańczowe zabarwienie + pr9 → fioletowe zabarwienie, + HCl (2-3 krople) → bz + pr3 → oliwkowe zabarwienie	<b>1 i</b> <b>1 u</b>
<b>F</b>	PAR	Żółto-brunatny + pr3 → czerwone zabarwienie, + pr4 → czerwone zabarwienie, + pr6 → bz, zielonkawe zabarwienie + pr9 → bz, żółte zabarwienie	<b>1 i</b> <b>1 u</b>

<b>d. Równania przykładowych reakcji zachodzących podczas identyfikacji</b>		<b>Pkt.</b>
1) Pr1 + NaOH	$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{FePO}_4\downarrow + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	<b>10 × 0,5 = 5</b>
2) Pr3 + NaOH	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$	
3) Pr3 + pr7	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	
4) Pr2 + HCl	$\text{Fe}(\text{win})_3^{3-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{win}$	
5) Prod. reakcji 4) + pr10	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$	
6) PrA + HCl	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	
7) Prod. reakcji 2) + 6)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	
8) Pr2 + pr8	$\text{Fe}(\text{win})_3^{3-} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_6^{3-} + 3\text{win}^{2-}$	
9) Pr3 + prF	$\text{Cu}^{2+} + \text{HIn}_1 \rightarrow \text{CuIn}_1^+ + \text{H}^+$	
10) Pr9 + prE	$\text{Al}^{3+} + \text{HIn}_2 \rightarrow \text{AlIn}_2^{2+} + \text{H}^+$	

<b>e. Uszeregowanie kompleksów zgodnie ze wzrastającą trwałością</b>	<b>Pkt.</b>
Kompleksy Cu(II): akwakompleksy, tiocyjanianowe, winianowe, glicynianowe, PAR, EDTA	<b>3</b>
Kompleksy Fe(III): fosforanowe, tiocyjanianowe, winianowe, sulfosalicylanowe, fluorkowe, EDTA	
<b>Razem</b>	<b>50</b>

**Uwaga!** Równanie reakcji 1) może być zapisane w inny sposób, ale produktem rozkładu kompleksu musi być  $\text{FePO}_4$ . W równaniu reakcji 5) dopuszczalne jest podanie kompleksu o innej liczbie koordynacyjnej.

### Komentarz do rozwiązania zadania laboratoryjnego

W komentarzu przedstawiony jest tok rozumowania oraz przykładowy opis przeprowadzonych prób, jaki zawodnik może prowadzić w brudnopisie, przed wypełnieniem karty odpowiedzi.

Ad c.

#### 1) Działanie roztworem NaOH na próbówki 1-10.

Z roztworu **1** wytrącił się żółty osad  $\text{FePO}_4$ , rozpuszczalny w  $\text{HCl}$ , z roztworu **3** niebieski osad  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , nierozpuszczalny w nadmiarze a w próbówce **5** pomarańczowe zmętnienie od  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{EDTA})]$ . W pozostałych przypadkach brak reakcji.

**Wniosek 1.** W roztworze **1** jest prawdopodobnie żelazo(III) w postaci kompleksów fosforanowych, w roztworze **3** miedź(II) w postaci akwakompleksów a w próbówce **5** żelazo(III) i EDTA.

#### 2) Działanie roztworem z próbówki 3 na próbówki 7-10 i A, B, D

Z roztworem **7** powstał biały osad  $\text{CuI}$ , roztwór stał się brunatny od wydzielonego jodu. Z roztworem **10** powstało zielonkawe zabarwienie a z roztworem z próbówki **B** zabarwienie niebiesko-granatowe.

**Wniosek 2.** W roztworze **7** są jony jodkowe, w roztworze **10** jony tiocyjanianowe, a w próbówce **B** jest glicyna. Obserwacje potwierdzają identyfikację jonów miedzi w próbówce **3**.

#### 3) Działanie wytworzonym roztworem jodu na próbówki A, D

W próbówce **D** powstaje granatowe zabarwienie od połączenia jodu ze skrobią, zaś próbówka **A** pozostaje bez zmian.

**Wniosek 3.** W próbówce **D** znajduje się kleik skrobiowy, a w próbówce **A** jest prawdopodobnie sacharoza.

#### 4) Działanie roztworem z próbówki 1 (żelazo(III) i jony fosforanowe) na roztwory z próbówek 7-10 i A-E.

W próbówce **7**, **8** i **9** brak reakcji, w próbówce **10** pokazuje się nikłe pomarańczowe zabarwienie. Z roztworem z próbówki **C** powstaje fioletowe zabarwienie.

**Wniosek 4.** Zostaje potwierdzona obecność jonów tiocyjanianowych w próbówce **10**, istnieje przesłanka o obecności kwasu sulfosalicylowego w próbówce **C**. Potwierdzona obecność żelaza (III) w próbówce **1**.

#### 5) działanie roztworem z próbówki E na roztwory z próbówek 8 i 9.

Roztwór z próbówki **9** zabarwił się na fioletowo od powstającego kompleksu glinu z chromazuolem S, zaś roztwór z próbówki **8** nie zmienił zabarwienia. Roztwór fioletowy glinu z chromazuolem S nie zmienia zabarwienia po dodaniu 2-3 kropeł kwasu, zmienia zabarwienie na pomarańczowe po dodaniu roztworu z próbówki **8**.

**Wniosek 5.** Obserwacje pozwalają na przypuszczenie, że próbówka **8** zawiera jony fluorkowe, oraz na stwierdzenie, że jony glinu znajdują się w próbówce **9**, a chromazurol S w próbówce **E**.

#### 6) Rozróżnienie kompleksu miedzi z jonami winianowymi i EDTA

Do probówek **4** i **6** (z niebieskimi roztworami) wprowadza się roztwór z probówki **7** zawierający jony jodkowe, a następnie wprowadza się kroplami roztwór kwasu chlorowodorowego. Po dodaniu 2-3 kropli kwasu w roztworze z probówki **4** pojawia się biały osad  $\text{CuI}$  i roztwór brunatnieje. Po dodaniu roztworu z probówki **D** zawierającego kleik skrobiowy pojawia się granatowe zabarwienie od połączenia jodu ze skrobią. W probówce **6** nie obserwuje się żadnej reakcji nawet po dodaniu znacznie większych ilości kwasu.

Roztwór z probówki **F** dodany do probówek **4** i **6** barwi się na czerwono w probówce **4**, a pozostaje bez zmian w probówce **6**.

Cukry, powstałe z inwersji sacharozy, redukują na gorąco jony miedzi zawarte w alkalicznym roztworze winianowych kompleksów miedzi. Sacharozę, roztwór z probówki **A**, poddaje się ogrzewaniu z roztworem kwasu solnego. Po zalkalizowaniu tego roztworu za pomocą  $\text{NaOH}$  i ogrzaniu z roztworem z probówki **4** powstaje nikły osad czerwonego tlenku miedzi(I).

**Wniosek 6.** Roztwór z probówki **6** zawiera trwalsze kompleksy, z których jony miedzi nie są uwalniane na skutek zakwaszenia. Nie zachodzi także utlenianie cukrów prostych w obecności tego roztworu. Można stwierdzić, że w probówce **4** są oprócz jonów miedzi jony winianowe, a probówce **6** EDTA. W probówce **F** jest roztwór PAR-u.

#### 7) Rozróżnienie kompleksów żelaza(III) z jonami winianowymi i EDTA.

Do probówek **2** i **5** (z roztworami o barwie żółtej) dodaje się roztworu z probówki **10** zawierającego jony tiocyjanianowe. Brak wyraźnej reakcji dla probówki **5** po zakwaszeniu kwasem chlorowodorowym. Roztwór z probówki **2** już po dodaniu kropli kwasu chlorowodorowego zmienił barwę na krwistoczerwoną, charakterystyczną dla tiocyjanianowego kompleksu żelaza(III).

Dodanie do roztworów z probówek **2** i **5** kwasu sulfosalicylowego powoduje powstanie fioletowego zabarwienia dla probówki **2**, zaś roztwór **5** nie zmienia zabarwienia. Kwas sulfosalicylowy stosowany jest jako wskaźnik w miareczkowaniu żelaza(III) za pomocą EDTA.

Dodanie do roztworu z probówki **2** jonów fluorkowych z probówki **8** powoduje zanik żółtej barwy roztworu, podczas gdy roztwór w probówce **5** nie zmienia zabarwienia po dodaniu jonów fluorkowych.

**Wniosek 7.** Roztwór z probówki **5** zawiera bardziej trwałe kompleksy, niż w probówce **2**. Można stwierdzić, że w probówce **2** są oprócz jonów żelaza(III) jony winianowe, a probówce **5** EDTA. Potwierdza się także przypuszczenie o obecności jonów fluorkowych w probówce **8**.