



# ETAP II

02.02.2013

## Zadanie laboratoryjne

### Analiza substancji trudno rozpuszczalnych (osadów)

W probówkach opisanych liczbami 1–10 znajdują się wodne nasycone roztwory soli słabo i trudno rozpuszczalnych wraz z odpowiednimi osadami. Nazwy i wzory tych soli oraz wartości logarytmu iloczynu rozpuszczalności  $pK_{S0}$  przedstawiono w lewej części tabeli 1. W prawej części tabeli podano wartości  $pK_{S0}$  dla wybranych, trudno rozpuszczalnych soli wapnia, magnezu, cynku, srebra i ołowiu.

Związek	$pK_{S0}$
Chloran(VII) potasu, $KClO_4$	2,0
Chlorek ołowiu(II), $PbCl_2$	4,8
Jodek miedzi(I), $CuI$	12,0
Siarczan(VI) wapnia, $CaSO_4$	4,6
Szczawian cynku, $ZnC_2O_4$	8,9
Tiocyanian miedzi(I), $CuSCN$	12,0
Tiocyanian srebra, $AgSCN$	12,7
Wodorofosforan magnezu, $Mg_3(PO_4)_2$	5,8
Wodorofosforan wapnia, $CaHPO_4$	7,0
Wodorowinian potasu, $KHC_4H_4O_6$	3,4

Związek	$pK_{S0}$
Siarczan ołowiu, $PbSO_4$	7,8
Wodorotlenek wapnia, $Ca(OH)_2$	5,3
Fosforan wapnia, $Ca_3(PO_4)_2$	26,0
Jodek srebra, $AgI$	16,1
Fosforan ołowiu(II), $Pb_3(PO_4)_2$	43,5
Wodorotlenek ołowiu, $Pb(OH)_2$	16,1
Fosforan srebra, $Ag_3PO_4$	15,8
Szczawian srebra, $Ag_2C_2O_4$	11,0
Fosforan magnezu i amonu, $Mg(NH_4)PO_4$	12,6

Tabela 1

Probówki 1–10 zawierają od 0,2 do 2g substancji stałej, w zależności od rozpuszczalności w wodzie. Należy przyjąć, że ciecz znajdująca się nad osadem stanowi nasycony roztwór odpowiedniej soli.

W ampułkach opisanych literami od A–D znajdują się metalowskaźniki, roztarte z chlorkiem sodu. W tabeli 2 podane są ich nazwy i skróty, z których należy korzystać opisując analizy. Wskaźniki w takiej postaci stosuje się w miareczkowaniu kompleksometrycznym przy określonym pH, podanym w drugiej kolumnie tabeli 2.

Metalowskaźnik	stosowany przy pH około	do wykrywania jonów
czerń eriochromowa T (CT)	10	magnezu, wapnia, cynku
oranż ksylenolowy (OK)	5 - 6	ołowiu, cynku
kalces (KA)	12	wapnia
mureksyd (MU)	10 lub 12	miedzi, wapnia,

Metalowskażniki tworzą z jonami metali barwne kompleksy (o barwie innej niż ma sam wskaźnik), które stosuje się w miareczkowaniu kompleksometrycznym, jeżeli są mniej trwałe niż kompleks oznaczany metal-EDTA. Kompleks czerni CT z jonami miedzi jest trwalszy niż miedź-EDTA.

Metalowskażniki umożliwiają wykrywanie nawet bardzo małych stężeń jonów metali.

**Masz do dyspozycji:** 10 pustych probówek, 2 pipetki polietylenowe, łopatki do wskaźników

**Na stanowisku zbiorczym znajdują się:**

roztwór $\text{HNO}_3$ o stężeniu $1 \text{ mol/dm}^3$	palnik
roztwór $\text{NaOH}$ o stężeniu $1 \text{ mol/dm}^3$	łapa do probówek
1% roztwór azotanu(V) żelaza(III)	
1% roztwór manganianu(VII) potasu	
roztwór EDTA o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$	
bufor amonowy o pH 10	
chloroform	

Do potwierdzenia identyfikacji jonów metali użyj metalowskażników.

### **Polecenia:**

- (6 pkt.) Korzystając z podanych w treści zadania informacji o rozpuszczalności oraz o odczynnikach na stanowisku zbiorczym, zaplanuj tok postępowania pozwalający zidentyfikować substancje w probówkach **1- 10**.
- (4 pkt.) Zastanów się i odpowiedz, które substancje możesz wykryć w reakcjach krzyżowych biorąc do prób klarowne roztwory znad osadów lub zawiesiny. Odpowiedzi uzasadnij.
- (25 pkt.) Dokonaj identyfikacji substancji w probówkach i podaj pełne uzasadnienie, zawierające trzy obserwacje, w tym dwie charakterystyczne.
- (8 pkt.) Dokonaj identyfikacji substancji w ampulkach **A - D**. Zwróć uwagę na barwę wskaźnika niezwiązanego z jonami metali.
- (7 pkt.) Napisz równania zachodzących reakcji podczas identyfikacji substancji w probówkach. Zaznacz których probówek dotyczą przedstawiane reakcje.

**Uwaga! Używaj roztworów bardzo oszczędnie. Dolewki nie są możliwe!**

Przyjrzyj się karcie odpowiedzi. Przedstaw odpowiedź tak, by **mieściła się** w wyznaczonych polach na arkuszu. W tym celu stosuj skróty nazw metalowskażników (podane w tabeli 2) oraz inne skróty, takie jak:

win – anion winianowy, np. w soli KHwin prob.1 - roztwór z probówki 1

nrwn – nierozpuszczalny w nadmiarze, np. nrwn NaOH,

rwn – rozpuszczalny w nadmiarze, np. rwn NaOH

Tekst poza wyznaczonym miejscem nie będzie sprawdzany!

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

**Czas rozwiązania 300 min**



# ETAP II

02.02.2013

## Rozwiązanie zadania laboratoryjnego

Przykładowe rozmieszczenie substancji:

Nr prob.	Związek
1	Chloran(VII) potasu
2	Wodorowinian potasu
3	Siarczan wapnia
4	Wodorofosforan wapnia
5	Wodorofosforan magnezu
6	Chlorek ołowiu(II)
7	Szczawian cynku
8	Jodek miedzi(I)
9	Tiocyjanian miedzi(I)
10	Tiocyjanian srebra

Ampulka	Metalowskaźnik
A	Czerń eriochromowa T
B	Kalces
C	Mureksyd
D	Oranż ksylenolowy

**Uwaga! Możliwe jest inne, niż przedstawione niżej, logiczne uzasadnienie planu analizy i identyfikacji substancji, np. z wykorzystaniem buforu amonowego.**

a. Plan identyfikacji związków trudnorozpuszczalnych	Pkt.
Działanie na klarowne roztwory znad osadów roztworem NaOH – wytrąca się białe osady fosforanu wapnia i magnezu (nrwn), biały osad wodorotlenku ołowiu (rwn) i nikły osad wodorotlenku wapnia (wyraźne zmętnienie wobec CO <sub>2</sub> ) Przeprowadzenie z tymi roztworami reakcji krzyżowych – wytrącenie osadów PbSO <sub>4</sub> i Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0
Działanie Fe(III) na pozostałe roztwory znad osadów – wykrycie jonów winianowych.	0,5
Sprawdzenie rozpuszczalności na gorąco – rozpuszczą się sole potasu oraz chlorek	0,5
Działanie na zawiesiny roztworem kwasu azotowego – na zimno rozpuszczą się fosforany wapnia i magnezu, na gorąco szczawian cynku; po ogrzaniu i oziębieniu nie ulegną rozpuszczeniu siarczany wapnia, chlorek ołowiu(II), jodek miedzi(I), tiocyjaniany miedzi(I) i srebra.	1,0
Działanie roztworem KMnO <sub>4</sub> na zakwaszone kwasem azotowym zawiesiny (poza fosforanami) – odbarwienie na zimno w obecności soli miedzi(I), po ogrzaniu odbarwienie w obecności winianów i szczawianów.	1,0
Działanie roztworem azotanu żelaza(III) na zawiesiny nierozpuszczalne w kwasie azotowym i nie dające osadu z NaOH – rozpuszczanie soli miedzi(I), powstanie czerwonego zabarwienia w obecności tiocyjanianów, żółtego w obecności jodków. Tiocyjanian srebra nie ulegnie rozpuszczeniu, brak również zabarwienia wskazującego na jony tiocyjanianowe.	1,0

<b>b. Reakcje krzyżowe</b>	Pkt.
Zmieszanie roztworów znan $\text{CaSO}_4$ ( <b>próbówka 3</b> ) i $\text{PbCl}_2$ ( <b>próbówka 6</b> ) – wydzielenie białego osadu $\text{PbSO}_4$ . Stężenie jonów $\text{SO}_4^{2-}$ nad osadem $\text{CaSO}_4$ wynosi $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , jonów $\text{Pb}^{2+}$ nad $\text{PbCl}_2$ $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , co daje wartość iloczynu stężenia jonów $2 \cdot 10^{-5}$ (po uwzględnieniu wzajemnego rozcieńczenia), tzn. większą od iloczynu rozpuszczalności $\text{PbSO}_4$ .	<b>1,5</b>
Zmieszanie roztworów znan osadu wodorofosforanu wapnia ( <b>próbówka 4</b> ) lub fosforanu magnezu ( <b>próbówka 5</b> ) i chlorku ołowiu ( <b>próbówka 6</b> ) prowadzi do wytrącenia osadu fosforanu ołowiu(II), gdyż $[\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{2-}]^2$ daje wartość znacznie wyższą od $K_{S0}$ dla $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .	<b>1,5</b>
Zmieszanie roztworów znan jodku miedzi(I) ( <b>próbówka 8</b> ) i tiocyjanianu srebra ( <b>próbówka 10</b> ) – powstanie po dłuższym czasie nikłego żółtawego osadu jodku srebra, gdyż osad jodku srebra jest trudniej rozpuszczalny niż tiocyjaniany srebra bądź miedzi(I). Zmieszanie białych zawiesin $\text{CuI}$ i $\text{AgSCN}$ powoduje żółknięcie osadu od wydzielającego się $\text{AgI}$ . Powstały $\text{CuSCN}$ reaguje z jonami $\text{Fe(III)}$ dając czerwone zabarwienie.	<b>1,0</b>

<b>c. Identyfikacja roztworów zawierających substancje nieorganiczne</b>			
Nr prob.	Wykryto	Uzasadnienie	Pkt.
<b>1</b>	<b><math>\text{KClO}_4</math></b>	Osad krystaliczny, rozpuszczalny po dodaniu wody na gorąco, rekrytalizuje po oziębieniu, nie reaguje z $\text{KMnO}_4$ po zakwaszeniu i ogrzaniu, nie daje reakcji z $\text{Fe(III)}$ , nie reaguje z żadnym metalowskąznikiem.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
<b>2</b>	<b><math>\text{KHwin}</math></b>	Rozpuszczalny po dodaniu wody na gorąco, rekrytalizuje po oziębieniu, reaguje po zakwaszeniu i ogrzaniu z $\text{KMnO}_4$ odbarwiając go, daje żółte zabarwienie z $\text{Fe(III)}$ , nie reaguje z żadnym metalowskąznikiem.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
<b>3</b>	<b><math>\text{CaSO}_4</math></b>	Osad drobnokrystaliczny, nie rozpuszcza się po ogrzaniu, rozpuszcza się w dużej objętości kwasu azotowego(V), nie reaguje z $\text{KMnO}_4$ , nie reaguje z $\text{Fe(III)}$ , ciecz znan osadu po zmieszaniu z cieczą z próbówki 7 wytrąca biały, krystaliczny osad. Z mureksydem i kalcesem daje charakterystyczne zabarwienie	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
<b>4</b>	<b><math>\text{CaHPO}_4</math></b>	Osad bezpostaciowy, nie rozpuszcza się na gorąco, rozpuszcza się w kwasie azotowym, ciecz znan osadu strąca osad z $\text{NaOH}$ nierozpuszczalny w nadmiarze. Ciecz znan osadu po zmieszaniu z cieczą znan próbówki 6 strąca obfity, biały osad rozpuszczalny w $\text{HNO}_3$ . Z mureksydem i kalcesem daje charakterystyczne zabarwienie.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>

5	<b>MgHPO<sub>4</sub></b>	Osad drobnokrystaliczny, nierozpuszczalny na gorąco, rozpuszczalny w kwasie azotowym(V), po zalkalizowaniu ponownie strąca się biały osad. Nie reaguje z KMnO <sub>4</sub> . Ciecz znad osadu po zmieszaniu z cieczą znad próbówki 6 strąca biały osad rozpuszczalny w HNO <sub>3</sub> . Daje czerwono-fioletowe zabarwienie z czernią eriochromową T, które przechodzi w granatowe z EDTA	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
6	<b>PbCl<sub>2</sub></b>	Osad biały, drobnokrystaliczny, rozpuszczalny na gorąco, rekrytalizuje po oziębieniu w postaci charakterystycznych białych blaszek, klarowna ciecz znad osadu strąca z NaOH biały osad rozpuszczalny w nadmiarze NaOH, z cieczą z próbówki 3 strąca biały, drobnokrystaliczny osad. Z oranżem ksylenolowym daje czerwone zabarwienie, po dodaniu EDTA – żółte.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
7	<b>ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Osad drobnokrystaliczny, nierozpuszczalny na gorąco, rozpuszczalny na gorąco w kwasie azotowym(V), alkalizacja prowadzi do ponownego wytrącenia osadu, roztwór po zakwaszeniu odbarwia na gorąco KMnO <sub>4</sub> . Nie reaguje z Fe(III). Z czernią ET daje w obecności buforu amonowego fioletowo-czerwone zabarwienie, po dodaniu EDTA zabarwienie granatowe.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
8	<b>CuI</b>	Osad brudnobiały, nierozpuszczalny na gorąco, nierozpuszczalny na gorąco w kwasie azotowym(V), odbarwia po zakwaszeniu na zimno roztwór KMnO <sub>4</sub> , rozpuszcza się po dodaniu azotanu(V) żelaza (III) przy czym roztwór żółknie, po wytrząśnięciu z chloroformem warstwa rozpuszczalnika przyjmuje fioletowe zabarwienie. Charakterystyczne zabarwienie z mureksydem.	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
9	<b>CuSCN</b>	Osad brudnobiały, nierozpuszczalny na gorąco, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V), odbarwia po zakwaszeniu na zimno roztwór KMnO <sub>4</sub> , rozpuszcza się po dodaniu azotanu(V) żelaza(III) przy czym roztwór przyjmuje czerwone zabarwienie - wskazuje to jednoznacznie na tiocyjanian miedzi(I). Daje pomarańczowe zabarwienie z mureksydem i fioletowe z czernią ET (nie zmienia zabarwienia po dodaniu EDTA).	<b>id 1,0 uz 1,5</b>
10	<b>AgSCN</b>	Osad biały, nierozpuszczalny na gorąco, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V), nie reaguje po zakwaszeniu z KMnO <sub>4</sub> , nie tworzy z azotanem(V) żelaza(III) barwnego połączenia, ale po dodaniu osadu z próbówki 8 tworzy się czerwone zabarwienie. Zmieszanie zawiesin z próbek 8 i 10 powoduje powstanie żółtego osadu. Brak reakcji z metalowymi związkami	<b>id 1,0 uz 1,5</b>

d. Identyfikacja metalowskażników			
Am-pułka	Wyk-ryto	Uzasadnienie	Pkt
A	CT	W obecności buforu amonowego z jonami obecnymi w roztworach znad osadów z probówek 3-9 tworzy fioletowo-czerwone zabarwienie, w przypadku probówek 6 i 8 niktę. Po dodaniu roztworu EDTA następuje zmiana zabarwienia roztworu na granatową, za wyjątkiem probówek 8 i 9, gdzie barwa jest fioletowo-niebieska. Wskazuje to na obecność jonów miedzi w probówkach 8 i 9 oraz cynku, ołowiu, magnezu i wapnia w pozostałych.	id 1,0 uz 1,0
B	KA	Wskaźnik ten reaguje jedynie z jonami metali z probówek 3 i 4 tworząc w środowisku zalkalizowanym kroplą roztworu NaOH fioletowo-czerwone zabarwienie. Po dodaniu kilku kropli roztworu EDTA roztwór zmienia barwę na jasnoniebieską. Świadczy to o obecności jonów wapnia w probówkach 3 i 4, zaś zidentyfikowanym wskaźnikiem jest kalces.	id 1,0 uz 1,0
C	MU	Z jonami metali z probówek 3 i 4 tworzy malinowe zabarwienie w roztworze lekko zalkalizowanym NaOH oraz żółtobrunatne z roztworami z probówek 8 i 9 w obecności buforu amonowego. Po dodaniu roztworu EDTA barwa roztworów zmienia się na fioletową. Tak zachowuje się mureksyd z jonami wapnia (probówki 3 i 4) oraz miedzi (probówki 8 i 9).	id 1,0 uz 1,0
D	OK	W obecności tego wskaźnika roztwory z probówek 6 i 7 tworzą odpowiednio czerwono fioletowe i czerwono-brunatne zabarwienie, które po dodaniu EDTA przechodzi w żółte. Tak zmienia zabarwienie oranż ksylenolowy. Potwierdza to obecność cynku w roztworze 7 (po uwzględnieniu obserwacji z punktu A) i ołowiu w próbce 6.	id 1,0 uz 1,0

e. Równania reakcji zachodzących podczas identyfikacji			
Nr	Substraty	Równania reakcji	
1	prob. 6 + roztw NaOH	$Pb^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow$	<b>14 × 0,5 pkt = 7 pkt</b>
2	prod. reakcji 1 + NaOH	$Pb(OH)_2 \downarrow + 2OH^{-} \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$	
3	prob. 5 + roztw HNO <sub>3</sub>	$MgHPO_4 \downarrow + H^{+} \rightarrow Mg^{2+} + H_2PO_4^{-}$	
4	prob. 5 + probówka 6	$3Pb^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2 \downarrow + 2H^{+}$	
5	prob. 8 + roztw Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2CuI \downarrow + 4Fe^{3+} \rightarrow 2Cu^{2+} + I_2 + 4Fe^{2+}$	
6	prob. 8 + roztw KMnO <sub>4</sub>	$10CuI + 4MnO_4^{-} + 32H^{+} \rightarrow 10Cu^{2+} + 5I_2 + 4Mn^{2+} + 16H_2O$	
7	prob. 6 + prob. 3	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$	
8	prob. 7 + roztw HNO <sub>3</sub>	$ZnC_2O_4 + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2C_2O_4$	
9	prod. reakcji 8 + KMnO <sub>4</sub>	$2MnO_4^{-} + 5H_2C_2O_4 + 6H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 10CO_2 \uparrow + 8H_2O$	
10	prob. 7 + roztw Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$CuSCN + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + FeSCN^{2+}$	
11	prob. 2 + roztw Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$Fe^{3+} + 3Hwin^{-} \rightarrow Fe(win)_3^{3-} + 3H^{+}$	
12	prob. 2 + roztw KMnO <sub>4</sub> + roztw HNO <sub>3</sub>	$KHC_4H_4O_6 \downarrow + 2MnO_4^{-} + 7H^{+} \rightarrow K^{+} + 4CO_2 \uparrow + 2Mn^{2+} + 6H_2O$	
13	prob. 8 + prob. 9	$CuI + AgSCN \rightarrow AgI + CuSCN$	
14	prob. 5 + prob. 10	$3Ag^{+} + HPO_4^{2-} \rightarrow Ag_3PO_4 \downarrow + H^{+}$	

RAZEM

50 pkt.