

40<sup>th</sup> International  
Chemistry Olympiad

# Problemas prácticos

15 Julio 2008  
Budapest, Hungría

# Instrucciones

- Este ejercicio consta de **10** páginas y una Hoja de respuestas de **5** páginas. (8+4 para los problemas 1-2, 2+1 para el problema 3).
- Dispones de **3 horas** para completar los **Problemas 1 y 2**. Una vez terminados, deberás salir del laboratorio para un descanso mientras los asistentes cambian el material de vidrio y los reactivos. Después dispondrás de **2 horas** más para realizar el **Problema 3**.
- Puedes comenzar cuando se de la orden de **START**. Debes de parar de trabajar cuando se de la orden **STOP**, al final de cada parte. Un retraso de 3 minutos será suficiente para la anulación del ejercicio.
- Respeta las **reglas de seguridad** dadas en las normas de IChO. Debes llevar las **gafas** de laboratorio puestas todo el tiempo que estés en el laboratorio, o tus propias gafas, si han sido aprobadas, y debes utilizar la **pera de goma** para llenar la pipeta. Debes llevar **guantes** para manipular los reactivos orgánicos.
- El supervisor del laboratorio sólo dará **UN AVISO** al que viole una norma de seguridad. En la segunda ocasión, será expulsado del laboratorio y se le asignará un cero en la prueba experimental.
- No dudes preguntar a los asistentes si tienes cualquier duda de seguridad, o si necesitas salir del laboratorio.
- Utiliza solamente el calculador y el bolígrafo que te han dado.
- Escribe tu **nombre y código en cada hoja** de las Hojas de Respuestas. No separes las hojas.
- Todos los resultados deben ser escritos en las áreas destinadas a resultados en las Hojas de Respuestas. Todo lo que se escriba fuera de estos recuadros, no será valorado. Puedes utilizar el reverso de las hojas como papel borrador.
- Necesitarás reutilizar material de vidrio durante el examen. Limpialo cuidadosamente en la pila más próxima.
- Utiliza los **contenedores para basura** etiquetados que están bajo la campana extractora para tirar los líquidos orgánicos del Problema 1 y todos los líquidos del Problema 3.
- El número de **cifras significativas** en las respuestas numéricas debe seguir las reglas de evaluación de errores experimentales. Los fallos tendrán puntos de penalización incluso cuando la técnica experimental sea perfecta.
- No está previsto suministrar productos y material de laboratorio **adicionales**. La primera sustitución está permitida. Las siguientes sustituciones o rellenados conducirán a la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos del examen práctico.
- Cuando termines una parte del examen debes poner tus hojas de respuestas en el sobre que se te ha dado. No cierres el sobre.
- Puedes pedir la versión oficial en inglés de este examen para aclarar dudas.

## Materiales

|  |
|--|
| <b>Para uso común en el lab:</b>   |
| Heating block preadjusted to 70 °C ( <b>bloque calentador en la campana extractora</b> )   |
| Distilled water (H <sub>2</sub> O) in jugs for refill ( <b>agua destilada</b> )  |
| Latex gloves (ask for a replacement if allergic to latex) ( <b>guantes de látex</b> )  |
| Labeled waste containers for Task 1 (organic liquids) and Task 3 (all liquids)<br>( <b>contenedores de residuos de problemas 1 y 3</b> ) |
| Container for broken glass and capillaries ( <b>contenedor para vidrio roto, capilares</b> )   |
| <b>En cada puesto:</b>   |
| Goggles ( <b>gafas</b> )   |
| Heat gun ( <b>secador de pelo</b> )  |
| Permanent marker ( <b>rotulador</b> )  |
| Pencil and ruler ( <b>lápiz y regla</b> )  |
| Stopwatch, (cronómetro, puedes preguntar como funciona, puedes quedártelo.)  |
| Tweezers ( <b>pinzas</b> )   |
| Spatula ( <b>espátula</b> )  |
| Glass rod ( <b>varilla de vidrio</b> )   |
| Ceramic tile ( <b>azulejo blanco</b> )   |
| Paper tissue ( <b>papel absorbente</b> )   |
| Spray bottle with distilled water ( <b>botella con agua destilada</b> )  |
| 9 Eppendorf vials in a foam stand ( <b>9 tubos Eppendorf en una gradilla de plástico</b> )   |
| TLC plate in labeled ziplock bag ( <b>placa de cromatografía en bolsa de plástico</b> )  |
| Plastic syringe (100 cm <sup>3</sup> ) with polypropylene filter disc ( <b>jeringa de plástico con disco filtrante</b> )                 |
| Pipette bulb ( <b>pera de goma</b> )   |
| 14 graduated plastic Pasteur pipettes ( <b>14 pipetas Pasteur graduadas de plástico</b> )  |
| Petri dish with etched competitor code ( <b>placa Petri grabada con tu código de alumno</b> )  |
| Burette ( <b>bureta</b> )  |
| Stand and clamp ( <b>soporte y pinza</b> )   |
| Pipette (10 cm <sup>3</sup> ) ( <b>pipeta</b> )  |
| 2 beakers (400 cm <sup>3</sup> ) ( <b>vasos de precipitados</b> )  |
| Beaker and watchglass lid with filter paper piece for TLC ( <b>vaso y vidrio de reloj para hacer la cromatografía</b> )                  |
| 10 capillaries ( <b>capilares</b> )  |
| 2 graduated cylinders (25 cm <sup>3</sup> ) ( <b>probetas</b> )  |
| 3 Erlenmeyer flasks (200 cm <sup>3</sup> ) ( <b>matraces Erlenmeyer</b> )  |
| Beaker (250 cm <sup>3</sup> ) ( <b>vaso de precipitados</b> )  |
| 2 beakers (100 cm <sup>3</sup> ) ( <b>vasos de precipitados</b> )  |
| Funnel ( <b>embudo</b> )   |
| Volumetric flask (100 cm <sup>3</sup> ) ( <b>matraz aforado</b> )  |
| 30 test tubes in stand* ( <b>tubos de ensayo en una gradilla</b> )   |
| Indicator paper pieces and pH scale in ziplock bag* ( <b>papel indicador y escala de pH</b> )  |
| Wooden test tube clamp* ( <b>pinza de madera para tubo de ensayo</b> )   |
| 2 plugs for test tubes* ( <b>tapones para tubos de ensayo</b> )  |

\* Suministrado sólo para el problema 3

# Productos químicos

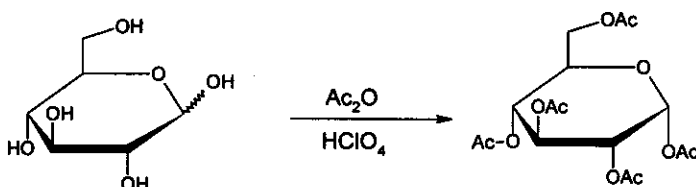
| Para cada 4-6 alumnos   | R phrases              | S phrases            |
|---|------------------------|----------------------|
| Disolución de ferroína 0.025 mol/dm <sup>3</sup>  | 52/53                  |                      |
| Disolución 0.2 % de difenilamina, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. | 23/24/25-33-35-50/53   | 26-30-36/37-45-60-61 |
| Disolución 0.1 mol/dm <sup>3</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]   | 32                     |                      |
| Plato poroso (pumice stone)   |                        |                      |
| <b>Para cada alumno:</b>  |                        |                      |
| 50 mg de ZnCl <sub>2</sub> anhidro en un tubo de ensayo pequeño<br>(en la gradilla de plástico, etiquetado con código)      | 22-34-50/53            | 36/37/39-26-45-60-61 |
| 100 mg de pentaacetato de β-D-glucopiranososa (etiquetado como BPAG)  |                        |                      |
| 3.00 g de glucosa anhidra, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , prepesada en un vial                             |                        |                      |
| (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O en un matraz Erlenmeyer (12 cm <sup>3</sup> )   | 10-20/22-34            | 26-36/37/39-45       |
| (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O en vial (10 cm <sup>3</sup> )   | 10-20/22-34            | 26-36/37/39-45       |
| CH <sub>3</sub> COOH en vial (15 cm <sup>3</sup> )  | 10-35                  | 23-26-45             |
| CH <sub>3</sub> OH en vial (10 cm <sup>3</sup> )  | 11-23/24/25-39         | 7-16-36/37-45        |
| 30 % HClO <sub>4</sub> en CH <sub>3</sub> COOH en vial (1 cm <sup>3</sup> )   | 10-35                  | 26-36/37/39-45       |
| 1:1 acetato de isobutilo – acetate de isoamilo en vial (20 cm <sup>3</sup> ), etiquetado como ELUENT                        | 11-66                  | 16-23-25-33          |
| Muestra sólida de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].3H <sub>2</sub> O etiquetado con tu código en un matraz pequeño     | 32                     | 22-24/25             |
| Disolución de ZnSO <sub>4</sub> etiquetada con tu código y la concentración (200 cm <sup>3</sup> )                          | 52/53                  | 61                   |
| Disolución 0.05136 mol/dm <sup>3</sup> de Ce <sup>4+</sup> (80 cm <sup>3</sup> )  | 36/38                  | 26-36                |
| Disolución 1.0 mol/dm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (200 cm <sup>3</sup> )                                 | 35                     | 26-30-45             |
| Disoluciones para el Problema 3 (serán entregadas al empezar el Problema 3)   | 1-26/27/28-32-35-50/53 | 24/25-36/39-61       |

# Términos de seguridad

| <b>Indication of Particular Risks</b>    |  |          |  |
|--|--|----------|--|
| 1  | Explosive when dry   | 33       | Danger of cumulative effects   |
| 10                                       | Flammable  | 34       | Causes burns   |
| 11                                       | Highly Flammable   | 35       | Causes severe burns  |
| 22                                       | Harmful if swallowed   | 39       | Danger of very serious irreversible effects  |
| 32                                       | Contact with concentrated acids liberates very toxic gas                                     |          |  |
| <b>Combination of Particular Risks</b>   |  |          |  |
| 20/22                                    | Harmful by inhalation and if swallowed   | 36/38    | Irritating to eyes and skin  |
| 23/24/25                                 | Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed                                   | 50/53    | Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment        |
| 26/27/28                                 | Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed                              | 52/53    | Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment           |
| <b>Indication of Safety Precautions</b>  |  |          |  |
| 7  | Keep container tightly closed  | 30       | Never add water to this product  |
| 16                                       | Keep away from sources of ignition - No smoking  | 33       | Take precautionary measures against static discharges  |
| 22                                       | Do not breathe dust  | 36       | Wear suitable protective clothing  |
| 23                                       | Do not breathe fumes/vapour  | 45       | In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible) |
| 25                                       | Avoid contact with eyes  | 60       | This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste                              |
| 26                                       | In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice | 61       | Avoid release to the environment.  |
| <b>Combination of Safety Precautions</b> |  |          |  |
| 24/25                                    | Avoid contact with skin and eyes   | 36/37/39 | Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection                                      |
| 36/37                                    | Wear suitable protective clothing and gloves   |          |  |

# Problema 1

## Síntesis del pentaacetato de $\alpha$ -D-glucopiranososa

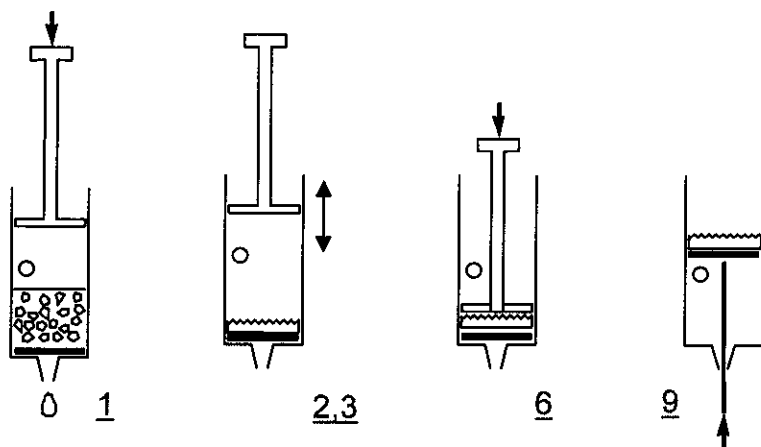


**Precaución:** usa guantes para manipular el ácido acético glacial y el anhídrido acético. Avisa a alguno de los supervisores del laboratorio en caso de salpicaduras.

A los 12 mL de anhídrido acético (provistos en un erlenmeyer), añade 12 mL de ácido acético glacial. Agrega luego 3.00 g de glucosa (el anhídrido acético está en exceso). Añade con una pipeta Pasteur 5 gotas de  $\text{HClO}_4$  30% disuelto en ácido acético. Después de la adición del catalizador, la disolución puede calentarse considerablemente.

Tapa el erlenmeyer y deja reposar la mezcla durante 10 min, removiendo el erlenmeyer de vez en cuando. Vierte la mezcla de reacción en un vaso de precipitados con 100 mL de agua. Raspa las paredes del vaso con una varilla para iniciar la cristalización, y deja cristalizar durante 10 min. Filtra usando la jeringa y el disco poroso filtrante de polipropileno, y lava el producto dos veces con 10 mL de agua.

### Filtración usando una jeringa de plástico

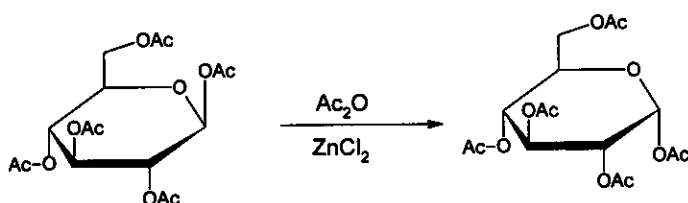


- Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar. La jeringa solo se puede llenar hasta el orificio. Coloca el émbolo en la jeringa.
- Tapa el orificio con tu dedo y presiona el émbolo justo hasta el orificio.
- Destapa el orificio y retira el émbolo, para evitar que el aire pase a través del filtro.
- Repite los pasos 2-3 varias veces para eliminar todo el líquido.
- Repite los pasos 1-4 hasta recoger todo el sólido sobre el filtro.
- Presiona el émbolo sobre el precipitado para escurrir el líquido.
- Lava el producto dos veces con 10 mL de agua, repitiendo los pasos 1-4.
- Presiona el émbolo contra el precipitado para escurrir el agua remanente.
- Retira el émbolo con el orificio cerrado para retirar el sólido. Puedes empujar con el extremo de la espátula hacia arriba.

- a) Destapa la placa Petri que está rotulada con tu código, y coloca tu producto dentro de la placa. Déjala sobre tu mesa. Los organizadores lo secarán, pesarán y comprobarán su pureza.
- b) Calcula el rendimiento teórico (masa) de tu producto en gramos. ( $M(C) = 12$  g/mol,  $M(O) = 16$  g/mol,  $M(H) = 1.0$  g/mol)

### Síntesis del pentaacetato de la $\alpha$ -D-glucopiranososa a partir del pentaacetato de la $\beta$ -D-glucopiranososa

Una síntesis alternativa del pentaacetato de la  $\alpha$ -D-glucopiranososa es posible a partir del pentaacetato de la  $\beta$ -D-glucopiranososa. En este experimento se hará un estudio cinético de esta reacción, mediante cromatografía en capa fina (CCF).



Añade 1.5 mL de anhídrido acético al tubo de ensayo que contiene 50 mg de  $ZnCl_2$  anhidro (prepesados). Añade 100 mg del pentaacetato de la  $\beta$ -D-glucopiranososa pura (BPAG) y agita hasta que se disuelva. Toma tres gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y colócalas en un tubo Eppendorf, añade 0.5 mL de metanol y guárdalo. Coloca el tubo de ensayo en el aparato de calentamiento que se encuentra en la campana más cercana a tu puesto de trabajo, el cual está preajustado a  $70^\circ C$ . Agita la mezcla de vez en cuando. Durante la reacción toma 3 gotas de la mezcla después de transcurridos 2, 5, 10 y 30 minutos y mezcla inmediatamente cada muestra con 0.5 mL de metanol para detener la reacción en un tubo Eppendorf.

Prepara la placa de cromatografía con las muestras recolectadas para el estudio cinético de la reacción. Aplica también los compuestos puros de referencia que te puedan ayudar a la identificación de las manchas en la placa. Márcalas con un lápiz e introduce la placa en el eluyente (acetato de isobutilo / acetato de isoamilo, 1:1). Calienta la placa con el secador de pelo (¡en la campana!) para revelar las manchas (el color es estable). Si lo consideras necesario, puedes solicitar una segunda placa sin ser penalizado.

- c) Dibuja tu placa en la hoja de respuestas y coloca la placa en la bolsa ziplock etiquetada
- d) Interpreta tus resultados experimentales respondiendo las preguntas en la hoja de respuestas

# Problema 2

**Observación:** La pipeta es de doble enrase. Para añadir el volumen exacto es necesario pararse al llegar el menisco al enrase inferior. No permitas que caiga toda la disolución contenida en la pipeta.

Cuando se añade hexacianoferrato (II) de potasio,  $K_4[Fe(CN)_6]$  a una disolución que contiene iones zinc, se forma inmediatamente un precipitado insoluble. En este problema debes encontrar la composición estequiométrica del precipitado sin agua de cristalización. La reacción de precipitación es cuantitativa y tan rápida que puede ser utilizada para una valoración. El punto final se detecta con un indicador redox, pero la concentración de hexacianoferrato(II) de potasio debe determinarse con anterioridad.

**Preparación de la disolución de  $K_4[Fe(CN)_6]$  y determinación de su concentración exacta.**

Disuelve la muestra sólida de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  ( $M = 422.41$  g/mol) en un Erlenmeyer pequeño y transfiere cuantitativamente su contenido al matraz aforado de  $100.00$  cm<sup>3</sup>. Toma una muestra de  $10.00$  cm<sup>3</sup> de la solución de hexacianoferrato (II). Añade  $20$  cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico  $1$  mol/dm<sup>3</sup> y dos gotas del indicador ferroína antes de la valoración. Valora con la disolución de  $Ce^{4+}$   $0.05136$  mol/dm<sup>3</sup>. Repite la valoración las veces que sean necesarias. El Cerio(IV) es un oxidante fuerte en medio ácido, y se transforma en Ce(III).

- Anota los volúmenes consumidos de la disolución de  $Ce^{4+}$ .
- Escribe la ecuación de la reacción de valoración. ¿Cuál es la masa de la muestra de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  ?

**La reacción entre iones zinc y hexacianoferrato(II) de potasio**

Toma una muestra de  $10.00$  cm<sup>3</sup> de la disolución de hexacianoferrato(II). Añade  $20$  cm<sup>3</sup> de disolución de ácido sulfúrico  $1$  mol/dm<sup>3</sup>. Añade tres gotas del indicador difenilamina y dos gotas de disolución de  $K_3[Fe(CN)_6]$ . El indicador sólo actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III),  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Valora lentamente con la disolución de zinc hasta que aparezca una coloración violeta azulado. Repite la valoración las veces que sean necesarias.

- Anota los volúmenes consumidos de la disolución de zinc.
- Interpreta la valoración contestando las preguntas de la hoja de respuestas.
- Determina la fórmula del precipitado.

**Nota:** La puntuación máxima de este problema no tiene porqué corresponderse con los valores teóricos esperados.



# Problema 3

**Precaución:** Maneja todas las disoluciones problema como si fueran tóxicas y corrosivas. Utiliza el contenedor de residuos apropiado cuando quiera deshacerte de ellas.

El secador de pelo (heat gun) genera aire a 500 °C. No pongas en su choro de aire ninguna parte de tu cuerpo, ni materiales combustibles. Ten cuidado con la boquilla del secador que estará muy caliente.

Coloca siempre una pieza de plato poroso (pumice) en los líquidos antes de calentarlos para evitar salpicaduras. Nunca orientes la boca de un tubo de ensayo hacia otra persona.

Tienes ocho disoluciones acuosas que son los problemas. Cada disolución contiene solo un compuesto. El mismo ión puede estar presente en más de una disolución. Cada compuesto consta formalmente de uno de los cationes y uno de los aniones de la siguiente lista:

Cationes:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$

Aniones:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

Dispones de tubos de ensayo adicionales y puedes calentarlos, pero no dispones de otros reactivos adicionales aparte de agua destilada y papel pH.

Identifica los compuestos de las disoluciones 1-8. Puedes utilizar la tabla de solubilidades de la página siguiente que contiene información sobre algunos aniones. Si no puedes identificar exactamente un ión, escribe la lista (lo más reducida posible) de los que sean probables.

## Observaciones:

Las disoluciones problema pueden contener impurezas debidas al contacto con el aire. La concentración de todas las disoluciones es del 5 % en masa, aproximadamente, por lo que puedes esperar precipitados claramente observables. En algunos casos, la precipitación no se produce de forma instantánea; algunas sustancias pueden permanecer en disolución sobresaturada durante algún tiempo. No saques conclusiones negativas demasiado rápido, espera 1-2 minutos. Observa cuidadosamente todos los indicios de reacción.

Recuerda que calentando se aceleran todos los procesos, se aumenta la solubilidad de la mayor parte de las sustancias y pueden iniciarse reacciones que normalmente no se producen a temperatura ambiente.

**Tabla de solubilidades a 25 °C**

|   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Sn <sup>4+</sup> | Sb <sup>3+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Bi <sup>3+</sup> |
|---|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>            |                              |                 |                 |                  |                  |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | HR               |                  |                  | 1.0             | ↓                | ↓                | ↓                |                  |                  | ↓                |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                              |                 | 3.6             | ↓                |                  |                | ↓                |                  | ↓                | (Y)              | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓               | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | HR                           |                 |                 |                  | HR               |                |                  |                  |                  | ↓                | ↓                |                  |                  | HR               | ↓                |                  | 0.41<br>(Y)     | ↓                | ↓                | ↓                |                  |                  | ↓                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                |                              |                 |                 |                  |                  |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| F <sup>-</sup>                              |                              | 0.13            |                 | ↓                | 0.5              |                | ↓                | 4.0              | 1.0              | ↓                | (W)              | ↓                | 1.4              | ↓                | 1.6              | ↓                |                 |                  | ↓                |                  | 0.16             | ↓                | ↓                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               |                              |                 |                 |                  |                  |                | 0.21             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | ↓                | 0.84            |                  | ↓                |                  | ↓                | ↓                |                  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | HR                           | ↓               |                 | ↓                | ↓                | ↓              | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | (W)              | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓               | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              |                              | ↓               |                 | ↓                | ↓                | ↓              | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | (W)              | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓               | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                | ↓                |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |                              |                 |                 |                  | HR               |                | 1.0              | HR               | HR               |                  | ↓                | HR               |                  | ↓                | ↓                | HR               | ↓               | ↓                | ↓                | ↓                | HR               | ↓                | ↓                |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               |                              |                 |                 |                  |                  | 2.1            |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | HR                           |                 |                 |                  |                  |                | HR               | ↓                | ↓                | R                |                  | HR               |                  |                  |                  |                  | 0.91            | R                |                  | R                |                  | ↓                | R                |
| Br <sup>-</sup>                             |                              |                 |                 |                  |                  |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | ↓               |                  |                  |                  |                  | 0.98             |                  |
| I <sup>-</sup>                              |                              |                 |                 |                  |                  |                |                  |                  |                  |                  | R                |                  |                  | ↓                |                  |                  | ↓               | 1.0              |                  |                  |                  | ↓                | (Y) (B)          |

**Casillas en blanco:** Compuesto soluble.

↓: Compuesto insoluble

R: Reacción redox a temperatura ambiente

HR: Soluble a temperature ambiente. En caliente se produce una reacción fácilmente observable (no necesariamente se forma un precipitado).

Las solubilidades están en g / 100 g agua. Solo se muestran las solubilidades entre 0.1 y 4 g / 100 g agua.

Precipitados cuyo color es distinto al de sus iones hidratados: (B) = negro, (P) = púrpura, (W) = blanco, ((Y)) = amarillo pálido, (Y) = amarillo.

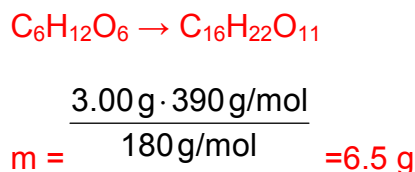
**Task 1****10% of the total**

|    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|--------|
| 1a | 1b | 1c | 1d | Task 1 |
| 30 | 2  | 12 | 4  | 48     |
|    |    |    |    |        |

- a) Yield of the product in g, measured by the organizer:

The samples are dried by the organizers. Full pts for a 60-100% yield, linear scale between 0-60% yield. The typical yield is 70%.  
 Purity is checked by solubility (acetone) and TLC. If there is no insoluble material and no impurity is detectable by TLC, the full points for the yield are received.  
 If there is a considerable (easily visible) amount of insoluble material or impurity on the TLC plate, then 0 point is received for the yield (only possible in case of intentional contamination). 5 points off if filter disc is submitted.

- b) Calculate the theoretical yield of your product in g.



Theoretical yield:

- c) Sketch your developed TLC plate and leave on your desk to be evaluated,

If both standards and all samples are present and labeled: 5 pts  
 If any sample is missing: 2 pts, if more than one is missing: 0 pt.  
 Loading of the plate: if over- or underloading does not interfere with the evaluability: 4 pts, if interfering, but evaluation is still possible: 2 pts, if evaluation is not possible: 0 pt  
 If the development is appropriate (minor tilting is acceptable): 3 pts. If erratically developed, but still evaluable (the two isomers separate): 1 pt, otherwise 0 pt.

Name:

Code: XXX-

---

d) **Interpret your experiment** and choose the correct answer.

The acetylation reaction of glucose is exothermic.

- a) Yes
- b) No
- c) Cannot be decided based on these experiments

The isomerisation reaction of  $\beta$ -D-glucopyranose pentaacetate can be used for the preparation of pure  $\alpha$ -D-glucopyranose pentaacetate.

- a) Yes
- b) No
- c) Cannot be decided based on these experiments

Solutions: a, a (2 pts. each)

**Task 2****15 % of the total**

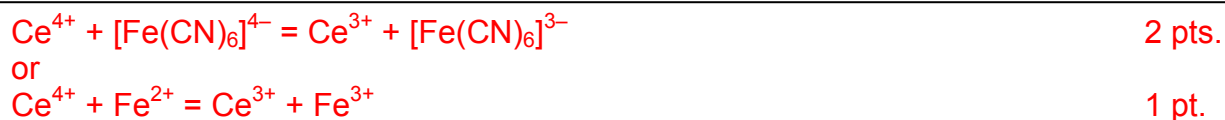
|    |    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|----|--------|
| 2a | 2b | 2c | 2d | 2e | Task 2 |
| 25 | 4  | 25 | 6  | 5  | 65     |
|    |    |    |    |    |        |

a)  $\text{Ce}^{4+}$  consumptions:

Full marks (25 pts.) if  $V_1$  is within  $0.15 \text{ cm}^3$  of the expected value recalculated from the  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mass. Zero marks if deviation is more than  $0.50 \text{ cm}^3$ . Linear scale is applied in between.

Average volume consumed ( $V_1$ ):

b) The titration reaction:



Calculation of sample mass:

$$m = c_{\text{Ce}} V_1 10 \cdot M \quad 2 \text{ pts.}$$

Actual sample masses will be distributed with the exam copies.

 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mass ( $m$ ):

c) Zinc consumptions:

Full marks (25 pts.) if  $V_2$  is within  $0.15 \text{ cm}^3$  of the expected value recalculated from  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mass, zinc concentrations and empirical ratio. Zero marks if the deviation is more than  $0.50 \text{ cm}^3$ . Linear scale is applied in between.

Average volume consumed ( $V_2$ ):

d) Mark the correct answer.

The diphenyl amine indicator changes in colour at the end point

- a) because the concentration of the  $\text{Zn}^{2+}$  ions increases.
- b) because the concentration of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ions decreases.
- c) because the concentration of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ions increases.
- d) because the indicator is liberated from its complex.

Name:

Code: XXX-

Which form of the indicator is present before the end point?

- a) Oxidized  
 b) Reduced  
 c) Complexed to a metal ion

At the beginning of the titration the redox potential for the hexacyanoferrate(II) - hexacyanoferrate(III) system is lower than the redox potential of the diphenyl amine indicator.

- a) True  
 b) False

Solutions: b, b, a (2 pts. each)

e) Determine the formula of the precipitate. Show your work.

The mole ratio of the zinc:hexacyanoferrate(II) in the precipitate can be evaluated as:

$$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{10c_{\text{Zn}}V_2M}{m}$$

Values for  $c_{\text{Zn}}$  are distributed according to country color (found on seating plan)  
Red/Pink: 0.0500    Green: 0.0450    Blue: 0.0475    Yellow/Ivory: 0.0525

The empirical ratio obtained from the experiments is 1.489.

Calculating the zinc/hexacyanoferrate(II) ratio: 3 pts.

Cations are needed to make the precipitate neutral and only potassium is present.

The precipitate is  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . 2 pts.

Any other reasonable calculation giving the same result is accepted.

Hydrogen instead of potassium ( $\text{H}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  or  $\text{KHZn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ) is also acceptable.

Mistakes in units, dilution factors, significant figures (not 3 or 4 in 2b) carry a penalty of 1 pt. in each calculation.

The formula of the precipitate:

Name:

Code: XXX-

---

Items replaced or refilled:

Student signature:

Supervisor signature:

Name:

Code: XXX-

**Task 3****15 % of the total**

|        |
|--------|
| Task 3 |
| 108    |
|        |

Only fill out this table when you are ready with all your assignments.

|        | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>5</b> | <b>6</b> | <b>7</b> | <b>8</b> |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cation |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Anion  |          |          |          |          |          |          |          |          |

6 pts for each correctly identified ion except for  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{HS}^-$  which are worth 12 pts, bringing up the total to 108 points.

Partial points will be awarded in the following cases:

Anions:

$\text{AgNO}_3$ : Full points if  $\text{NO}_3^-$  is the only anion shown. 3 pts for  $\text{ClO}_4^-$  only. 3 pts if fluoride appears together with nitrate and/or perchlorate. Otherwise 0 pt.

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : 3 pts if  $\text{NO}_3^-$  and/or  $\text{ClO}_4^-$  appear together with  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . 1 pt for nitrate and/or perchlorate on their own. Otherwise 0 pt.

3 pts for  $\text{CO}_3^{2-}$  instead of  $\text{HCO}_3^-$ , and for  $\text{S}^{2-}$  instead of  $\text{HS}^-$ .

Cations:

In the case of all alkali metal compounds, 2 pts for an incorrect alkali metal.

1 pt for  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$  instead of  $\text{Ba}^{2+}$ .



# Solution

The solutions received by the students contain the following compounds. The country colours can be found on the laboratory seating plan.

| Country colour | 1                                | 2                                | 3                                | 4                                | 5                                | 6                                | 7                                | 8                                |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Blue           | AgNO <sub>3</sub>                | KHCO <sub>3</sub>                | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | NaOH                             | NaHS                             | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | BaI <sub>2</sub>                 | MgSO <sub>4</sub>                |
| Green          | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | NaOH                             | NaHS                             | MgSO <sub>4</sub>                | KHCO <sub>3</sub>                | AgNO <sub>3</sub>                | BaI <sub>2</sub>                 |
| Ivory          | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | KHCO <sub>3</sub>                | BaI <sub>2</sub>                 | AgNO <sub>3</sub>                | MgSO <sub>4</sub>                | NaHS                             | NaOH                             |
| L.Blue         | NaHS                             | MgSO <sub>4</sub>                | BaI <sub>2</sub>                 | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | AgNO <sub>3</sub>                | NaOH                             | KHCO <sub>3</sub>                |
| L.Green        | BaI <sub>2</sub>                 | NaHS                             | MgSO <sub>4</sub>                | AgNO <sub>3</sub>                | NaOH                             | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | KHCO <sub>3</sub>                | Pb(OAc) <sub>2</sub>             |
| Pink           | MgSO <sub>4</sub>                | NaOH                             | AgNO <sub>3</sub>                | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | KHCO <sub>3</sub>                | BaI <sub>2</sub>                 | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | NaHS                             |
| Red            | NaOH                             | BaI <sub>2</sub>                 | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | KHCO <sub>3</sub>                | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | NaHS                             | MgSO <sub>4</sub>                | AgNO <sub>3</sub>                |
| Yellow         | KHCO <sub>3</sub>                | AgNO <sub>3</sub>                | NaHS                             | MgSO <sub>4</sub>                | BaI <sub>2</sub>                 | NaOH                             | Pb(OAc) <sub>2</sub>             | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> |

The problem can be approached in many ways. Intuition is very helpful in the tentative assignment of some compounds in the early phases of the work. A systematic solution is given here for the blue Country colour.

All solutions are colourless (NaHS may be slightly yellowish because of polysulfide impurity). Solutions **1**, **3**, **6**, **7**, and **8** are practically neutral (pH paper reading about 5-6). Solution **2** is basic (pH = 9) while solutions **4** and **5** are very strongly basic (pH > 11).

We can exclude all ions that only form coloured compounds in aqueous solutions: Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (In principle we should also exclude Mn<sup>2+</sup> but its solutions have a very light pink colour that might be mistaken for colourless. The yellowish solution is strongly basic hence its colour cannot be attributed to iron.) The compounds of H<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, and HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> with the possible counter-ions could only exist in markedly acidic solutions; therefore they can also be safely excluded.

Thus the list of possible ions is:

Cations: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>.

Anions: OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>.

The unknown solutions react with each other as follows ( $\downarrow$  = precipitate;  $\uparrow$  = volatile product; “no change” means even when boiled, unless indicated otherwise):

|  | <b>1</b><br>AgNO <sub>3</sub>                              | <b>2</b><br>KHCO <sub>3</sub>                       | <b>3</b><br>NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>                              | <b>4</b><br>NaOH   | <b>5</b><br>NaHS   | <b>6</b><br>Pb(OAc) <sub>2</sub> | <b>7</b><br>BaI <sub>2</sub> | <b>8</b><br>MgSO <sub>4</sub> |
|--|--|---|---|--------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>1</b><br>AgNO <sub>3</sub>                | —  | —   | —   | —                  | —                  | —                                | —                            | —                             |
| <b>2</b><br>KHCO <sub>3</sub>                | $\downarrow$ light yellow<br>$\uparrow$ neutral, odourless | —   | —   | —                  | —                  | —                                | —                            | —                             |
| <b>3</b><br>NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> | no change  | $\downarrow$ white crystals (*)                     | —   | —                  | —                  | —                                | —                            | —                             |
| <b>4</b><br>NaOH                             | $\downarrow$ brown-black                                   | no change   | boiling:<br>$\uparrow$ basic, odour of ammonia                            | —                  | —                  | —                                | —                            | —                             |
| <b>5</b><br>NaHS                             | $\downarrow$ black solution turns acidic                   | no change   | boiling:<br>$\uparrow$ basic, odour of NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S | no change          | —                  | —                                | —                            | —                             |
| <b>6</b><br>Pb(OAc) <sub>2</sub>             | $\downarrow$ white crystals                                | $\downarrow$ white<br>$\uparrow$ neutral, odourless | no change   | $\downarrow$ white | $\downarrow$ black | —                                | —                            | —                             |
| <b>7</b><br>BaI <sub>2</sub>                 | $\downarrow$ yellow  | $\downarrow$ white<br>$\uparrow$ (**)               | no change   | no change          | no change          | $\downarrow$ yellow              | —                            | —                             |
| <b>8</b><br>MgSO <sub>4</sub>                | $\downarrow$ white crystals                                | no change (***)                                     | no change   | $\downarrow$ white | no change (****)   | $\downarrow$ white               | $\downarrow$ white           | —                             |

(\*): upon boiling, the formation of NH<sub>3</sub> is detectable by its odour and by pH paper.

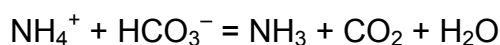
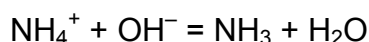
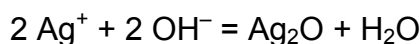
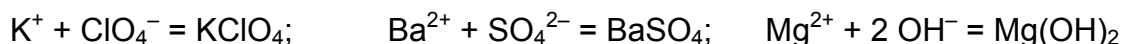
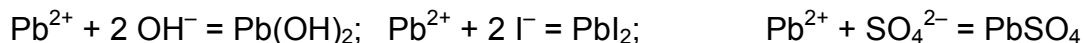
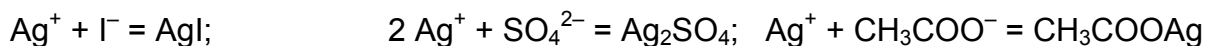
(\*\*): gas bubbles are usually not observed when **2** is in excess.

(\*\*\*): upon boiling, an odourless gas evolves and a white precipitate forms.

(\*\*\*\*): upon boiling, a white precipitate forms and the odour of H<sub>2</sub>S appears.



$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (more accurately, basic carbonates of variable composition are formed)



Two groups of the observed phenomena give instant clues to the identification of some of the ions.

First, the reactions of **2** are often accompanied with the formation of a colourless and odourless gas that can only be  $\text{CO}_2$ . Thus **2** contains  $\text{CO}_3^{2-}$  or  $\text{HCO}_3^-$ .

Second, there are only 3 dark precipitates that can form from the given ions:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , and  $\text{PbS}$ . This fact, together with the pH of the solutions, instantly identifies the cation of **1** as  $\text{Ag}^+$ , the cation of **6** as  $\text{Pb}^{2+}$ , the anion of **4** as  $\text{OH}^-$ , and the anion of **5** as sulfide or hydrosulfide (confirmed by the distinct smell of the solution).

The choice between the latter two can be made by measuring the pH of the solution formed in the reaction of **5** with an excess of **1** or **6**. In the case of **1**, the reaction mixture is strongly acidic. Thus the anion of **5** is  $\text{HS}^-$ .

The evolution of  $\text{CO}_2$  in the reaction with  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Pb}^{2+}$  also identifies the anion of **2** as  $\text{HCO}_3^-$ . (in accord with the moderately basic pH)

The reaction of **3** and **4** yields ammonia. **4** is obviously not a solution of  $\text{NH}_3$  itself. Thus the cation of **3** is  $\text{NH}_4^+$ .

**2+4** do not form either a precipitate or ammonia. The cations of **2** and **4** are  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ .

**2+5** do not form either a precipitate or ammonia. The cation of **5** is an alkali metal.

**3** is the only solution that does not give a precipitate with  $\text{Ag}^+$ . Accordingly, it can be ammonium nitrate, fluoride, or perchlorate. But it does give a precipitate with **2**, a hydrocarbonate of  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ . Thus the anion of **3** is  $\text{ClO}_4^-$  and the cation of **2** is  $\text{K}^+$ .

**4** does not give a precipitate with  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . The cation of **4** is  $\text{Na}^+$ .

**5** does not give a precipitate either with  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  ( $\text{K}^+$ ) or with a mixture of  $\text{KHCO}_3$  and  $\text{NaOH}$  ( $\text{Li}^+$ ). The cation of **5** is  $\text{Na}^+$ .

**7** forms no precipitate or ammonia with  $\text{NaOH}$  but gives a precipitate with  $\text{KHCO}_3$ . **7** cannot be an alkali metal perchlorate because it forms yellow precipitates with **1** and **6**. Thus the cation of **7** is  $\text{Ba}^{2+}$  and the anion of **7** is  $\text{I}^-$ .

At room temperature **8** gives a precipitate with  $\text{OH}^-$  but not with  $\text{HS}^-$  which means it can only be a salt of a Group 2A metal. Thus the reaction of **8** with  $\text{BaI}_2$  is obviously one

between  $\text{Ba}^{2+}$  and the anion of **8**. The latter is very likely  $\text{SO}_4^{2-}$  but  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  are also theoretically possible. The solution of **8** is unchanged upon boiling and gives a white precipitate with  $\text{Ag}^+$ . This excludes both  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Thus the anion of **8** is  $\text{SO}_4^{2-}$ . This instantly identifies the cation of **8** as  $\text{Mg}^{2+}$ .

**6** is a soluble compound of lead. The anion could be  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , or  $\text{ClO}_4^-$ . The slight odour of acetic acid might give a clue. Unlike **1**, the reaction of an excess of **6** with  $\text{HS}^-$  does not yield a markedly acidic solution which shows that **6** is a salt of a weak acid. If **6** were a nitrite, it would give a yellowish precipitate with  $\text{Ag}^+$ . It would also react with  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  upon heating with the evolution of  $\text{N}_2$  (and nitrogen oxides from the reaction with  $\text{HS}^-$  would also be noticeable). The absence of these reactions indicates that the anion of **6** is  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Soluble salts of silver are even less numerous, the only choices are  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , and  $\text{ClO}_4^-$ . The anion can be examined if one removes the silver ions from the solution of **1** with an excess of  $\text{NaOH}$ . The  $\text{Ag}_2\text{O}$  precipitate quickly separates from the solution which can be easily poured off. This solution, containing the anion of **1**, does not give a precipitate with  $\text{BaI}_2$  which rules out  $\text{F}^-$ . The solubility of  $\text{KClO}_4$  is quite significant; therefore the absence of a precipitate with  $\text{KHCO}_3$  is inconclusive. The anion of **1** is therefore either  $\text{NO}_3^-$  or  $\text{ClO}_4^-$ .