

Wprowadzenie

Pod pojęciem **analiza krzyżowa** rozumie się w chemii zadanie polegające na rozpoznaniu składu roztworów otrzymanych do zbadania przy wykorzystaniu wyłącznie otrzymanych roztworów. Zadania z analizy krzyżowej polegają na przeprowadzeniu reakcji typu „każdy z każdym”, czyli na krzyż (stąd nazwa). Na podstawie zebranych obserwacji (zestawionych w postaci tabel) wnioskuje się o składzie każdego roztworu.

Analiza krzyżowa to jedna z metod **analizy jakościowej**, której celem jest ustalenie, jaka substancja (lub substancje) znajdują się w badanej próbce (lub próbkach). Nie jest natomiast istotne, w jakiej ilości występuje ta substancja (substancje), gdyż jest to celem **analizy ilościowej**.

Przebieg rozwiązywania zadania z analizy krzyżowej jest zawsze taki sam i można go zestawić w punktach:

1. sporządzenie tabeli teoretycznej dla danego układu substancji,
2. przeprowadzenie wstępnych obserwacji (barwa, zapach, odczyn),
3. wykonanie reakcji „każdy z każdym” i sporządzenie tabeli obserwacji,
4. porównanie tabeli obserwacji z tabelą teoretyczną i określenie składu roztworów.

Zapoznamy się z tokiem analizy krzyżowej analizując sposób wykonania poniższego zadania.

W pięciu ponumerowanych od 1 do 5 probówkach znajdują się w nieznannej kolejności roztwory następujących substancji:



Korzystając wyłącznie z otrzymanych roztworów ustal, w której probówce znajduje się każda substancja.

Krok 1. Sporządzenie tabeli teoretycznej.

Pierwszym etapem analizy krzyżowej jest **przewidzenie**, jakie obserwacje będą towarzyszyć wykonywanym reakcjom. W tym celu korzystamy z tabeli rozpuszczalności (i ewentualnie z pozycji literaturowych) i w postaci tabeli określamy wynik reakcji każdego roztworu z każdym.

Tabela teoretyczna do tego przykładowego zadania ma postać:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃					
KI					
NaCl					
HNO ₃					
Na ₂ CO ₃					

W pierwszej kolumnie i w pierwszym wierszu wpisuje się wzory substancji obecnych w probówkach. Na przecięciu odpowiedniej kolumny i odpowiedniego wiersza opisuje się obserwacje towarzyszące wykonaniu reakcji pomiędzy roztworem substancji w danym wierszu z roztworem substancji w danej kolumnie.

Wypełnianie tabeli teoretycznej można zacząć od wykreślenia komórek na przecięciu 1 wiersza z 1 kolumną, 2 wiersza z 2 kolumną, 3 wiersza z 3 kolumną itd. (tj. na przekątnej tabeli teoretycznej), ponieważ w trakcie analizy nie przeprowadzamy reakcji roztworu z sobą samym:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃	X				
KI		X			
NaCl			X		
HNO ₃				X	
Na ₂ CO ₃					X

Następnie przystępujemy do uzupełniania pozostałych komórek tabeli. Zauważmy, że wystarczy wypełnić fragment powyżej wykreślonej przekątnej (górny trójkąt tabeli), a następnie odpowiednio przepisać obserwacje do dolnego trójkąta. Wynika to stąd, że o ile substancje wymieniono w kolumnie i w wierszu w tej samej kolejności, to takie same obserwacje zostaną poczynione w reakcji roztworu substancji z pierwszej kolumny i drugiego wiersza, jak w przypadku reakcji substancji z drugiej kolumny i pierwszego wiersza.

Ze względu na oszczędność miejsca proponuje się zastosowanie odpowiedniej skrótowej symboliki, np.:

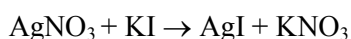
— oznacza, że pomiędzy roztworami nie zachodzi reakcja (lub brak widocznych zmian)

↓ oznacza wytrącanie się osadu

↑ oznacza wydzielanie się pęcherzyków gazu

Obok symboli ↓ i ↑ należy podać także barwę (odpowiednio: osadu lub gazu), a w przypadku gazu określić także jego zapach.

Na przecięciu pierwszego wiersza z drugą kolumną (lub analogicznie drugiego wiersza z pierwszą kolumną) określamy obserwacje, jakie będą poczynione w reakcji roztworu AgNO_3 i KI . Aby określić obserwacje należy napisać hipotetyczne równanie reakcji polegające na **wymianie podwójnej jonów**:



Na podstawie tablicy rozpuszczalności wnioskujemy, że efektem reakcji jest wytrącenie osadu, ponieważ mimo, że KNO_3 jest rozpuszczalny w wodzie, to AgI jest nierozpuszczalny. Dodatkowo, skorzystanie z odpowiedniej literatury (patrz: część „Literatura”) pozwala określić, że powstający osad (jodek srebra) ma barwę żółtą. Wpisujemy zatem tę obserwację do odpowiedniej komórki w tabeli teoretycznej:

	AgNO_3	KI	NaCl	HNO_3	Na_2CO_3
AgNO_3	X	↓ żółty			
KI		X			
NaCl			X		
HNO_3				X	
Na_2CO_3					X

Na przecięciu trzeciej kolumny i pierwszego wiersza mamy do czynienia przynajmniej z hipotetyczną reakcją AgNO_3 z NaCl :

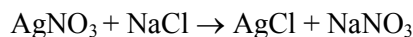


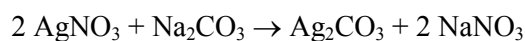
Tabela rozpuszczalności jasno stwierdza, że w trakcie reakcji wytrąca się osad AgCl (NaNO_3 jest rozpuszczalny w wodzie). Odnalezienie odpowiedniej reakcji w literaturze pozwala stwierdzić, że osad ten ma barwę białą. Można zatem uzupełnić kolejną komórkę tabeli:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃	 	↓ żółty	↓ biały		
KI		 			
NaCl			 		
HNO ₃				 	
Na ₂ CO ₃					

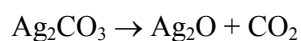
W analogiczny sposób kontynuuje się wypełnianie górnej części tabeli teoretycznej. Otrzymuje się wówczas wyglądającą następująco tabelę teoretyczną:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃	 	↓ żółty	↓ biały	—	↓ biały ciemniejący
KI		 	—	—	—
NaCl			 	—	—
HNO ₃				 	↑ bezb. bezwonny
Na ₂ CO ₃					

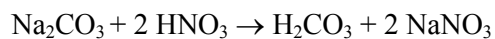
Na uwagę zasługują dwie obserwacje: w trakcie reakcji AgNO₃ z Na₂CO₃:



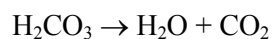
powstaje biały osady Ag₂CO₃, który natychmiast ciemnieje (żółknie) wskutek rozkładu do Ag₂O:



Z kolei w reakcji Na₂CO₃ z HNO₃:



powstaje nietrwały kwas węglowy (H₂CO₃), natychmiast rozkładający się do gazowego dwutlenku węgla i wody:



Po wypełnieniu górnej części tabeli teoretycznej należy uzupełnić jej dolną część, przepisując w symetryczny sposób obserwacje:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃	 	↓ żółty	↓ biały	—	↓ biały ciemniejący
KI	↓ żółty	 	—	—	—
NaCl	↓ biały	—	 	—	—
HNO ₃	—	—	—	 	↑ bezb. bezwonny
Na ₂ CO ₃	↓ biały ciemniejący	—	—	↑ bezb. bezwonny	

Ostatnim zadaniem jest „podsumowanie” tabeli teoretycznej, czyli zliczenie liczby osadów i produktów gazowych wydzielanych przez dany roztwór:

	AgNO ₃	KI	NaCl	HNO ₃	Na ₂ CO ₃
AgNO ₃	 	↓ żółty	↓ biały	—	↓ biały ciemniejący
KI	↓ żółty	 	—	—	—
NaCl	↓ biały	—	 	—	—
HNO ₃	—	—	—	 	↑ bezb. bezwonny
Na ₂ CO ₃	↓ biały ciemniejący	—	—	↑ bezb. bezwonny	
Σ	3 osady	1 osad	1 osad	1 gaz	1 osad 1 gaz

Podsumowanie to pozwala stwierdzić, że:

- roztwór AgNO₃ rozpoznamy po tym, że wydziela on 3 osady w trakcie reakcji „każdy z każdym”, przy czym jeden powinien być biały, a dwa żółte (biały, ciemniejący osad Ag₂CO₃ najprawdopodobniej od razu powstanie jako Ag₂O),
- roztwór Na₂CO₃ rozpoznamy po tym, że jako jedyny wydziela zarówno osad, jak i produkt gazowy,
- roztwór HNO₃ wydziela jako jedyny jeden produkt gazowy w reakcjach krzyżowych i jest to podstawą do jego identyfikacji,
- roztwory KI i NaCl wydzielają po jednym osadzie, ale w przypadku KI osad ten jest żółty, a w przypadku NaCl – biały.

Krok 2. Obserwacje wstępne.

Informacje, takie jak barwa roztworu i jego zapach stanowią cenną informację wstępną, która pozwala niekiedy od razu ustalić zawartość próbówki. I tak:

- roztwory soli żelaza(III) mają barwę żółtą lub pomarańczową,
- roztwory soli miedzi(II) są w większości niebieskie,
- sole chromu(III) w roztworach wodnych są fioletowe lub ciemnozielone,
- roztwory soli niklu(II) są zielone,
- roztwory soli kobaltu(II) są zielone,
- roztwory soli manganu(II) są blad różowe (często jednak bezbarwne),
- roztwory soli żelaza(II) są bladozielone (często jednak bezbarwne),
- charakterystyczny zapach mają: roztwór amoniaku (NH_3), roztwór kwasu octowego (CH_3COOH), roztwór kwasu siarkowodorowego (H_2S).

Dużo informacji udziela także badanie odczynu roztworu. Badanie to polega na przeniesieniu za pomocą szklanego pręcika (bagietki) kropli roztworu na kawałek uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Czerwone zabarwienie tego papierka wskazuje na obecność kwasu lub substancji o właściwościach kwasowych (np. sole wielu metali), zaś niebieskie lub zielone wskazuje na obecność zasady (np. wodorotlenki metali I grupy, amoniak lub niektóre sole).

Krok 3. Wykonanie reakcji i sporządzenie tabeli obserwacji.

W tej części wykonuje się reakcje typu „każdy z każdym” i zapisuje obserwacje w tabeli obserwacji, podobnej do tabeli teoretycznej:

	1	2	3	4	5
1	X				
2		X			
3			X		
4				X	
5					X

Ponownie, wypełnia się jedynie górną część tabeli z wykorzystaniem odpowiednich skrótów, następnie przepisuje obserwacje do dolnej części i pod koniec zlicza powstałe osady i produkty gazowe. Przykładowe obserwacje mają następującą postać:

	1	2	3	4	5
1	—	—	↓ biały	—	—
2	—	—	—	↑ bezb. bezwonny	—
3	↓ biały	—	—	↓ żółty	↓ żółty
4	—	↑ bezb. bezwonny	↓ żółty	—	—
5	—	—	↓ żółty	—	—
Σ	1 osad	1 gaz	3 osady	1 osad 1 gaz	1 osad

Krok 4. Określenie składu roztworów.

Po porównaniu „podsumowania” z tabeli obserwacji z tabelą teoretyczną wyciągamy wniosek, że skład roztworów jest następujący:

Probówka nr 1: NaCl

Probówka nr 2: HNO₃

Probówka nr 3: AgNO₃

Probówka nr 4: Na₂CO₃

Probówka nr 5: KI

W tej części mogą pojawić się problemy związane z faktem „nienakładania się” w całości tabeli teoretycznej z tabelą obserwacji. Wynikają one najczęściej z faktu, że w reakcji jednej substancji z nadmiarem drugiej powstają produkty rozpuszczalne w wodzie (np. połączenia kompleksowe) i nie tworzy się oczekiwany osad (który powinien powstać w reakcji tych substancji wziętych w ilości ściśle stechiometrycznej). Wówczas postępuje się w ten sposób, że określa się, które substancje „są pewne”, tzn. co do których nie ma wątpliwości. Następnie z użyciem wykrytych substancji przeprowadza się dodatkowe reakcje aż do ustalenia składu wszystkich roztworów.

Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmaj, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 4.2.1. – 4.3.7.1.).
2. Tablica rozpuszczalności wodorotlenków i soli (dostępna np. na stronie internetowej CKE: http://cke.edu.pl/images/_EGZAMIN_MATURALNY_OD_2015/Informatory/2015/karta_wzorow_i_stalych_biologia_chemia_fizyka.pdf).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Wyjaśnij pojęcia: analiza jakościowa, analiza ilościowa, analiza krzyżowa.
2. Jakie informacje zawiera tabela teoretyczna, a jakie tabela obserwacji?
3. Omów tok wykonywania zadania z analizy krzyżowej.
4. W jaki sposób, nie wykonując żadnych reakcji chemicznych (tj. wyłącznie na podstawie obserwacji wstępnych) można wykryć:
 - a. roztwór zawierający sól kobaltu(II) (Co^{2+}),
 - b. roztwór amoniaku (NH_3),
 - c. roztwór kwasu octowego (CH_3COOH),
 - d. roztwór zawierający sól niklu(II) (Ni^{2+})?
5. Wyjaśnij, z czego może wynikać „nienakładanie się” tabeli teoretycznej z tabelą obserwacji.

Zadania do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

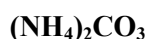
Zadanie 1. Na podstawie tablicy rozpuszczalności oraz danych literaturowych sporządź tabelę teoretyczną dla następującego układu substancji:

- węglan amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$),
- kwas azotowy(V) (HNO_3),
- wodorotlenek sodu (NaOH),
- chlorek sodu (NaCl),
- azotan(V) srebra (AgNO_3),
- siarczek sodu (Na_2S).

Zadanie 2. Dla listy substancji wymienionych w zadaniu 1. określ, czy któreś z nich (jeśli tak, to na jakiej podstawie) można wykryć już w badaniach wstępnych.

Wykonanie

W sześciu ponumerowanych od 1 do 6 próbkach znajdują się w nieznannej kolejności wodne roztwory następujących substancji:



Roztwory te mają porównywalne stężenia (rzędu $0,1 \text{ mol/dm}^3$).

Przeprowadzając wyłącznie reakcje pomiędzy roztworami otrzymanymi do identyfikacji ustalić zawartość każdej z próbek 1 – 6. Zwrócić uwagę na barwy powstających osadów. W raporcie z wykonania tego ćwiczenia umieścić numer zestawu otrzymanego do analizy zawartość próbek (skład roztworów) i równania reakcji, które przebiegły podczas analizy.

Utylizacja odpadów

1. Wszystkie roztwory (po przeprowadzonych reakcjach oraz resztki roztworów otrzymanych do identyfikacji) umieścić w pojemniku S.