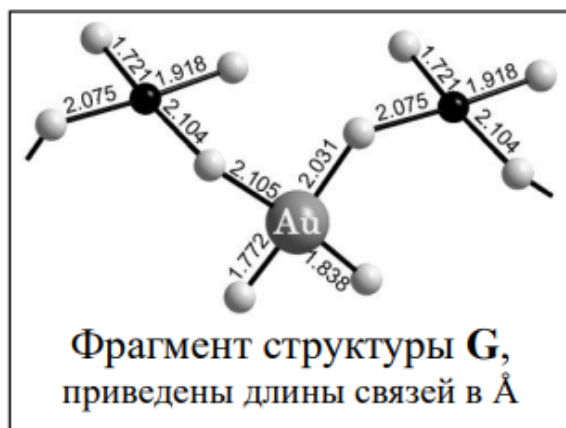
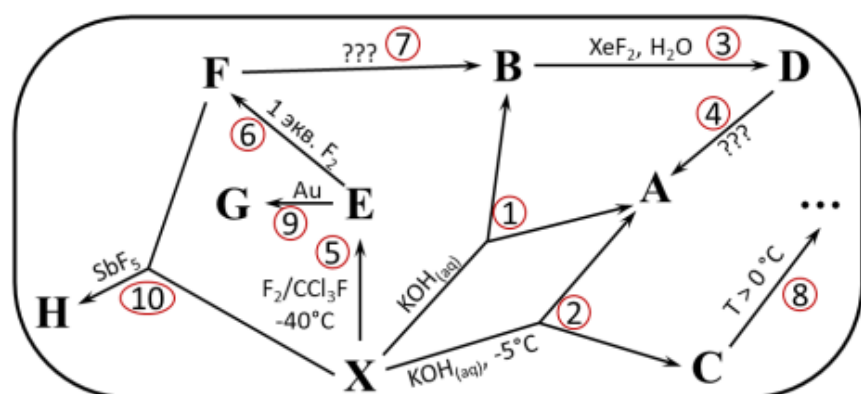


Задача 11-1

На изображенной ниже схеме приведены превращения соединений **A – H**, содержащих в своем составе элемент **X**:



X – простое вещество, образованное элементом **X**. При его взаимодействии со щелочью при нагревании образуется смесь веществ **A** и **B** (*р-ция 1*), а если реакцию проводить при пониженной температуре ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$), то образуется смесь веществ **A** и **C** (*р-ция 2*). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор **B** (*р-ция 3*) приводит к образованию вещества **D** с тем же качественным, но иным количественным составом. Вещество **D** в одну стадию можно превратить в вещество **A** (*р-ция 4*). При взаимодействии **X** со фтором в CCl_3F при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ удастся получить вещество **E** (*р-ция 5*), а дальнейшее фторирование 1 эквивалентом F_2 приводит к образованию вещества **F** (*р-ция 6*), причем его масса на 27,76 % больше массы **E**. Вещество **F** можно в одну стадию превратить в вещество **B** (*р-ция 7*). **E** – летучая жидкость соломенного цвета ($T_{\text{кип.}} = 125,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), способная растворять золото (*р-ция 9*) с образованием соединения **G** (см. рисунок). Взаимодействие смеси **X** и **F** с избытком SbF_5 (*р-ция 10*) происходит без изменения степени окисления сурьмы и приводит к образованию ярко-красных кристаллов вещества **H** ($T_{\text{пл}} = 85,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащего два атома **X** на формульную единицу. Массовая доля **X** в **H** составляет $\omega(\text{X}) = 19,28\%$, а катион в 4,188 раза легче аниона. Кроме того, известно, что ни один из элементов не входит одновременно в состав катиона и аниона.

Вопросы:

1. Определите неизвестные вещества **X** и **A – H**. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетами. Изобразите строение аниона вещества **H**.
2. Напишите уравнения реакций 1–10.

Решение задачи 11-1 (авторы: Карнаухов Т. М.)

1. Судя по тому, что **X** растворяется в щелочи с образованием двух **X**-содержащих соединений, а продукты реакции при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ отличаются, скорее всего, это галоген. Кроме того, **X** – не фтор, так как фтор реагирует с **X**.

Вещества **E** и **F** – фториды элемента **X**. Так как **F** получается из **E** по реакции с 1 эквивалентом F_2 , то эти вещества отличаются на 2 атома фтора. Обозначим **E** как XF_n , тогда **F** – XF_{n+2} . Можно составить уравнение на изменение массы:

$$\frac{A_r(\text{X})+18,998n+37,996}{A_r(\text{X})+18,998n} = 1,2776.$$

Его решение приводит к парам значений n и $M(\text{X})$:

n	1	2	3	4	5	6
$A_r(\text{X}), \text{ г/моль}$	117,87	98,88	79,88	60,88	41,88	22,88
X	-	-	Br	-	-	Na?

Таким образом, элемент **X** – бром, простое вещество **X** – Br_2 , **E** – фторид брома (III) BrF_3 , **F** – фторид брома (V) BrF_5 . При взаимодействии брома со щелочью при комнатной температуре получается смесь бромида и бромата калия **KBr** (**A**) и KBrO_3 (**B**) и (реакция 1), а при низкой температуре (реакция 2) образуются гипобромит KBrO (**C**) и бромид KBr (**A**). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор бромата калия приводит к образованию **D** – пербромата калия KBrO_4 (реакция 3). Из него можно получить вещество **A** – бромид калия – различными способами, например, разложением или реакцией с восстановителем (реакция 4). Действием KOH на пентафторид брома можно получить бромат калия (реакция 7).

При температуре выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ гипобромит-ион диспропорционирует на бромид и бромат (реакция 8).

Соединение **G** образуется при растворении золота в трифториде брома. На рисунке в окружении атома золота находятся 4 атома, причём два из них являются мостиковыми. Вокруг черного атома на различных расстояниях

также находятся 4 атома, из которых два также являются мостиковыми. Так как BrF_3 растворяет золото, а в состав соединения **G** (судя по рисунку в условии задания) входят атомы трёх сортов, следует предположить, что в окружении атомов золота и брома находятся атомы фтора, а состав соединения может быть представлен формулой AuBrF_6 или $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ или даже $\text{BrF}_2[\text{AuF}_4]$, последнее не совсем соответствует изображённой структуре, однако в литературе такая форма записи встречается.

В соответствии с методом получения, вещество **H** может содержать атомы брома, сурьмы и фтора. Так как вещество **H** содержит два атома брома на формульную единицу, его молярная масса может быть легко рассчитана:

$$M_r(\text{H}) = 79,904 \cdot 2 / 0,1928 = 828,88 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса катиона (M) в 4,188 раза меньше массы аниона, можно составить уравнение:

$$M + M \cdot 4,188 = 828,88$$

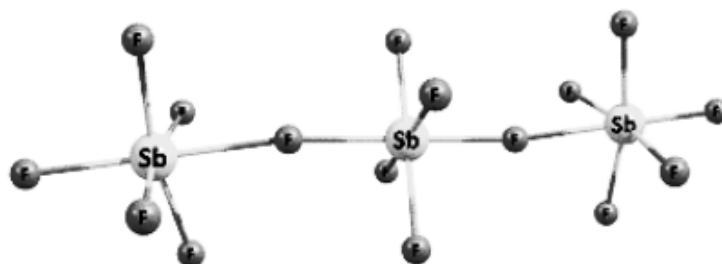
Откуда молярная масса катиона $M = 828,88 / 5,188 = 159,77 \text{ г/моль}$, что соответствует либо $[\text{SbF}_2]^{n+}$, либо $[\text{Br}_2]^{n+}$. На анион приходится $828,88 - 159,77 = 669,11 \text{ г/моль}$. В случае катиона $[\text{SbF}_2]^{n+}$ анион должен состоять только из атомов брома, однако молярная масса явно превышает молярную массу двух атомов брома. Поэтому подходит только катион $[\text{Br}_2]^{n+}$. В таком случае, анион состоит из атомов сурьмы и фтора. Пусть формула анионной комплексной частицы $[\text{Sb}_x\text{F}_y]^{5x-y}$ (заряд будет таким при условии, что сурьма не меняет степень окисления, тогда его молярная масса равна

$121,76 \cdot x + 18,998 \cdot y = 669,11$. Можно сделать перебор по количеству атомов сурьмы:

x	1	2	3	4	5
y	28,81	22,40	15,99	9,58	3,17
Заряд	-24	-12	-1	+10	+22

Как видим, хорошие целые значения x и y , а также наиболее адекватный (и, главное – отрицательный!) заряд аниона получается при $x = 3, y = 16$. Итого, формула **H** – $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. Для сурьмы характерно координационное число 6,

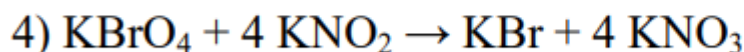
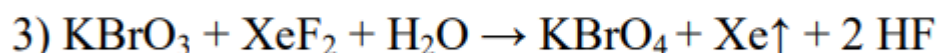
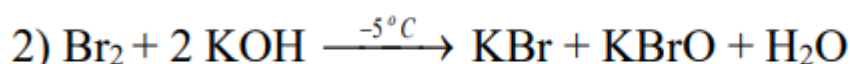
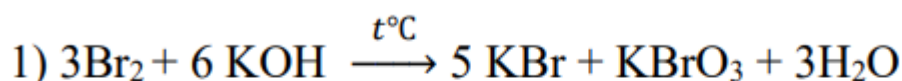
т.е. два из 16 атомов фтора должны быть мостиковыми, т.е. находиться в окружении пары атомов сурьмы:



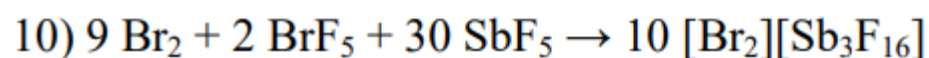
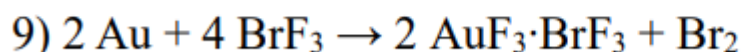
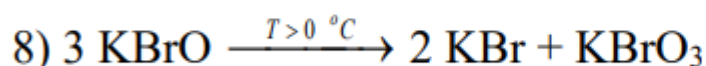
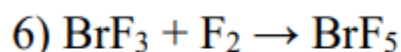
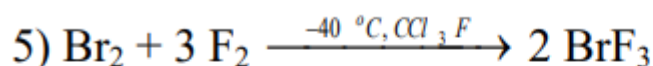
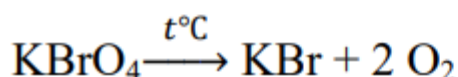
Итого, неизвестные вещества:

X	A	B	C	D	E	F	G	H
Br ₂	KBr	KBrO ₃	KBrO	KBrO ₄	BrF ₃	BrF ₅	AuBrF ₆ или AuF ₃ ·BrF ₃ или BrF ₂ [AuF ₄]	[Br ₂][Sb ₃ F ₁₆]

Уравнения реакций:



или реакция с другим восстановителем или разложение



Система оценивания:

1.	Вещества X , A- H по 1 баллу Структура аниона H (любое схематичное изображение, верно отражающее строение аниона) – 1 балл	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1- 10 по 1 баллу	10 баллов
	ИТОГО:	20 баллов