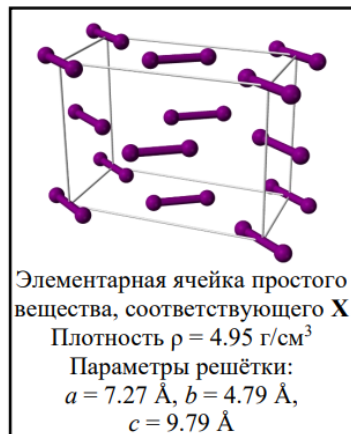


Задача 10-3

Простое вещество, соответствующее элементу **X** (его элементарная ячейка представляет собой параллелепипед), было впервые получено при нагревании золи морских водорослей в концентрированной серной кислоте (*р-ция 1*). Эта реакция сопровождается выделением интенсивно окрашенных паров. Получающееся при этом



простое вещество растворяется в растворе КОН с образованием солей **A** и **B** (*р-ция 2*). Пропускание избытка хлора через щелочной раствор соли **B** приводит к образованию осадка малорастворимой соли **C** (*р-ция 3*). При нагревании **C** до 580°C потеря массы составляет 6.96%.

Кислоты **A_n** и **B_n**, соответствующие упомянутым солям, – достаточно сильные одноосновные кислоты. Из раствора натриевой соли кислоты **B_n** и NaOH при пропускании хлора выпадет осадок малорастворимой соли **D** (*р-ция 4*).

При взаимодействии 0.125 г **D** с избытком подкисленного серной кислотой раствора **A** образуется тёмно-окрашенный раствор (*р-ция 5*). Для его полного обесцвечивания необходимо добавить 34.0 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0.100 моль/л (*р-ция 6*).

Из солей **D** и **E** можно получить весьма необычное вещество **F**. К раствору солей **D** и **E**, подкисленному серной кислотой, добавляют пероксодисульфат натрия и нагревают (*р-ция 7*). В ходе реакции цвет раствора меняется с зелёного на тёмно-фиолетовый, и начинает выпадать тёмный осадок кристаллогидрата **F**.

Для анализа полученного чёрного вещества **F**, его высушили на воздухе, навеску массой 0.284 г растворили в 2М растворе H_2SO_4 и пропустили ток сернистого газа до прекращения реакций. Раствор разделили на две равные части. К первой части добавили избыток нитрата серебра, выпал осадок, масса которого составила 0.103 г. Ко второй части раствора добавили аммиак до нейтральной среды и затем спиртовой раствор диметилглиоксима. Масса выпавшего осадка составила 0.127 г. Известно, что анализируемый элемент реагирует с диметилглиоксимом в соотношении 1:2.



Водный раствор зеленого цвета, содержащий 1.200 г соли **E**, цвета при реакции с избытком раствора нитрата бария даёт 0.997 г белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах (*р-ция 8*).

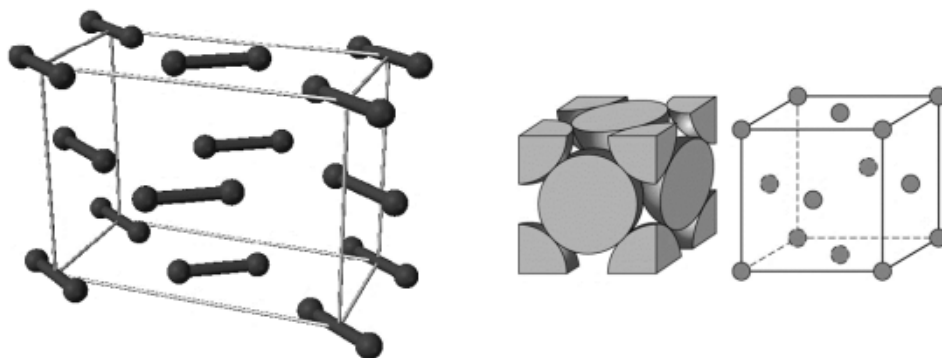
1. Определите элемент **X**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите формулы веществ **A** – **F**. Состав солей **C** – **F** подтвердите расчётом.
В солях **C** и **D** анионы различные, изобразите структурную формулу аниона соли **D**.
3. Напишите уравнения реакций **1** – **8**. Считайте, что в реакции **1** вместо морских водорослей реагирует твёрдое вещество **A**.
4. Сравните поведение соли **A** в реакции **1** с поведением аналогичных твёрдых бинарных солей, содержащих элементы, находящиеся в одной группе с **X**, молярные массы которых отличаются от **X** менее чем в 4 раза. Напишите уравнения этих реакций (**9** и **10**).

Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. По описанию первого случая получения простого вещества X можно сделать вывод, что это галоген – бром или иод. Бром был получен Баларом (1826) при пропускании хлора через растворы бромидов, а иод был ранее получен Куртуа (1811) именно путём реакции рассола золы водорослей с горячей серной кислотой. Однако попробуем определить X именно по его свойствам.

Пары обоих веществ интенсивно окрашены, так что по этому признаку вещества различить нельзя. Однозначно сделать вывод о иоде можно по тому, что соль KXO_3 (получающаяся при растворении X_2 в щёлочи) не будет окисляться хлором до XO_4^- в предположении, что X – это бром (перброматы синтезируются значительно труднее, чем периодаты, и пропускания хлора недостаточно для окисления). Дополнительную уверенность придаёт тот факт, что кислота C_n , судя по описанию, содержащая X в высшей степени окисления, не является сильной одноосновной – это характерно лишь для иодной кислоты H_5IO_6 , в то время как хлорная и бромная таковыми являются.

Для полной уверенности произведём расчёт молярной массы X с использованием данных о кристаллической решётке простого вещества. На первый взгляд решётка выглядит достаточно сложно, однако расчёт можно упростить, если рассматривать решётку не «поатомно», а по димерам, выделенным на приведённом в условии рисунке, что позволит рассматривать её как аналог гранецентрированной решётки.



Тогда мы имеем 8 димеров, принадлежащих к ячейке на $\frac{1}{8}$ (расположены в вершинах) и 6 димеров, принадлежащих к ячейке на $\frac{1}{2}$ (расположены на гранях). Значит, имеем 4 формульных единицы (димера), принадлежащих к одной элементарной ячейке. Если строго произвести расчёт «поатомно», получим, что на одну элементарную ячейку приходится 8 атомов. Вне зависимости от способа расчёта число формульных единиц на одну элементарную ячейку $Z = 4$.

Произведём расчёт молярной массы:

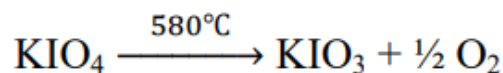
$$M = \rho V_M = \rho N_A \frac{abc}{Z} =$$

$$= 4.95 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{7.27 \cdot 4.79 \cdot 9.79 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3}{4} \approx 254 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Так как такая масса приходится на 2 атома, то для нахождения массы элемента разделим молярную массу простого вещества пополам. Получившаяся масса в 127 г/моль отвечает **иоду**, что окончательно подтверждает первоначальную гипотезу.

2. Тогда при растворении иода в щёлочи образуются иодид калия **А** и иодат калия **В**. Пропускание хлора через раствор иодата калия приводит к выпадению малорастворимого метапериодата калия **С**.

При нагревании периодата калия он разлагается до иодата:

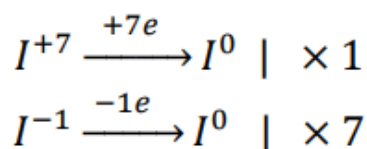


Потеря массы связана с кислородом, таким образом,

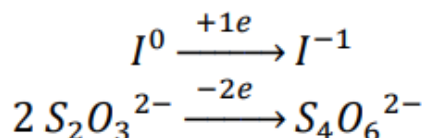
$$M(\text{C}) = \frac{15.999}{0.0696} \approx 229.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что в точности соответствует KIO_4 .

При взаимодействии иодата калия с хлором иод может только окисляться, таким образом в соединении **D** степень окисления иода +7. При взаимодействии с избытком иодид ионов в кислой среде протекает реакция сопропорционирования:



При окислении тиосульфата иодом протекает процесс:



Таким образом, для обесцвечивания раствора потребуется в 8 раз больше тиосульфат-ионов, чем исходно было взято периодата.

$$\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 34.0 \cdot 0.1 = 3.4 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{D}) = 3.4/8 = 0.425 \text{ ммоль}$$

Молярная масса **D** в расчете на один атом иода:

$$M(\text{D}) = \frac{0.125}{0.425} \cdot 1000 \approx 294 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

В состав соединения кроме иода могут входить кислород водород и натрий $\text{Na}_x\text{H}_y\text{IO}_z$

Электронеutrальность соединения накладывает ограничение:

$$x + y + 7 = 2 \cdot z,$$

$$M(\text{D}) \approx 23x + y + 127 + 16z = 294$$

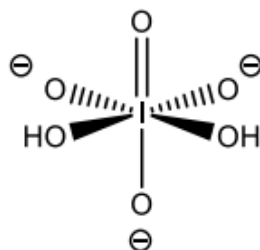
$$23x + 2z - x - 7 + 127 + 16z = 22x + 18z + 120 = 294$$

$$x = (174 - 18z)/22$$

z	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---

x	4.636	3.818	3	2.182	1.364
----------	-------	-------	---	-------	-------

Целое значение **x** достигается только для $z = 6$, следовательно, **D** – это дигидроортопериодат натрия $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Ион имеет следующую структуру:



По описанию поведения соли **E** можно предположить, что это – сульфат, поскольку он даёт нерастворимый в кислотах и щелочах осадок с нитратом бария. Так как **E** принадлежит к сульфатам, и его раствор имеет зелёный цвет, имеет смысл предположить, что это сульфат никеля. Молярная масса **E**, в предположении, что металл двухвалентный:

$$M(\text{E}) = M(\text{BaSO}_4) \frac{m(\text{E})}{m(\text{BaSO}_4)} = 233.4 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \frac{1.200 \text{ г}}{0.997 \text{ г}} = 280.9 \text{ г} \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Отличие от молярной массы сульфата никеля составляет 126.17 г/моль, что соответствует массе семи молекул воды. Значит, **E** – гептагидрат сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Определим состав **F**. Вещество растворяют в кислоте и восстанавливают сернистым газом, затем к части раствора добавляют избыток нитрата серебра. Логично предположить, что выпадает осадок AgI . Масса этого осадка позволяет определить содержание иода в веществе **F**:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{0.103}{234.773} \cdot 1000 \approx 0.439 \text{ ммоль}$$

В 0.415 г **F** содержится в 2 раза больше иода, т.к. иодид серебра осаждали из половины раствора.

Диметилглиоксим ($\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$) реагирует с никелем 2:1, в силу того что катион никеля двухзарядный, для соблюдения электронейтральности необходимо отщепление протона от каждой молекулы диметилглиоксима, таким образом, осадку можно приписать следующий состав: $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2$.

$$\nu(\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2) = \frac{0.127}{288.933} \cdot 1000 \approx 0.440 \text{ ммоль}$$

Т.е. в веществе **F** иод и никель содержатся в мольном отношении 1 : 1.
Вычислим молярную массу **F** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{F}) = \frac{0.284}{0.439 \cdot 2} \cdot 1000 \approx 323.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Предположим, что соотношение иода и кислорода в анионе не изменяется, тогда состав может быть представлен в виде $\text{Na}_x\text{NiO}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

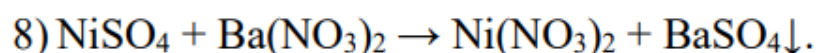
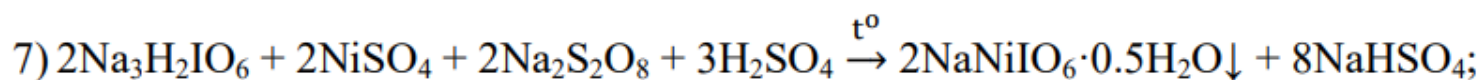
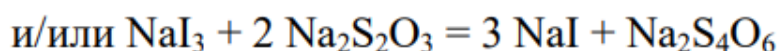
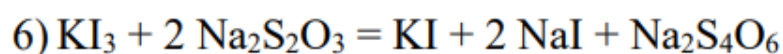
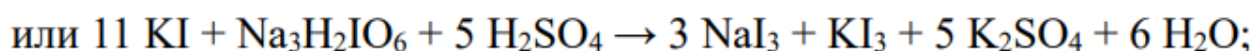
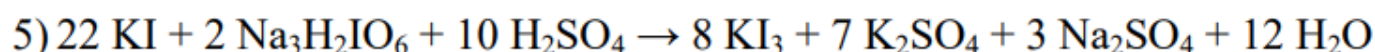
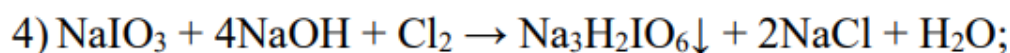
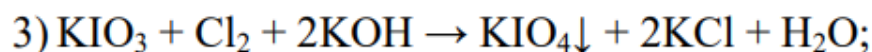
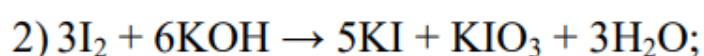
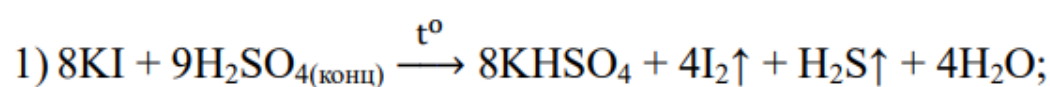
$$M(\mathbf{F}) - M(\text{NiIO}_6) = 323.5 - 281.6 = 41.9$$

Если из полученного числа вычесть массу катиона Na, то останется ≈ 9 , что соответствует половине молекулы воды.

F – семигидрат периодатоникелата(IV) натрия $\text{NaNiIO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ¹.

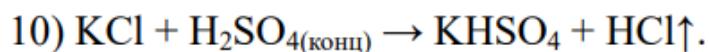
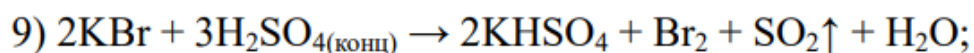
Шифр	A	B	C	D	E	F	X
Вещество	KI	KIO ₃	KIO ₄	Na ₃ H ₂ IO ₆	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NaNiIO ₆ ·0.5H ₂ O	I

3. Уравнения реакций 1 – 8:



¹ Currie, D. B., Levason, W., Oldroyd, R. D., & Weller, M. T. (1994). *Synthesis, spectroscopic and structural studies of alkali metal–nickel periodates MNiO_6 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ or NH_4)*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (9), 1483–1487.

4. В отличие от иодид-иона, хлорид и бромид более слабые восстановители. Как следствие, бромиды восстанавливают концентрированную серную кислоту лишь до сернистого газа, а хлориды вообще не вступают в окислительно-восстановительные реакции:



Система оценивания:

1.	Расчёт по данным кристаллической решётки – 0.5 балла Элемент X – 0.5 балла	1 балл
2.	Формулы веществ A, B – по 1 баллу Подтвержденные расчетом составы C – F по 1.5 балла Структурная формула аниона – 1 балл	9 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу	8 баллов
4.	Уравнения реакций 9 и 10 – по 1 баллу	2 балла
ИТОГО:		20 баллов