

### Задача 10-1

#### На четверку с плюсом.

3d-элементы образуют соединения в самых разных степенях окисления – от отрицательных до высших, часто соответствующих номеру группы. Сравним химию переходных элементов 4-го периода **А – К**.

Элементы **А** и **Б** не образуют соединений в степени окисления +4. Для **А** наиболее устойчивы соединения в степени окисления +3, а для **Б** – +2.

Для элементов **В**, **Г** и **Д** степень окисления +4 также не характерна, однако их удастся стабилизировать в виде фторидных октаэдрических комплексов. Соответствующие цезиевые соли **В**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub> и **Д**<sub>1</sub> получают фторированием смеси хлорида цезия с дихлоридами элементов **В**, **Г** и **Д**, соответственно. Массовая доля цезия увеличивается в ряду **Д**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **В**<sub>1</sub>.

Элементы **Е** и **Ж** образуют устойчивые оксиды в степени окисления +4. Оксид **Ж**(IV) встречается в природе в виде минерала. Оксид **Е**(IV) можно получить осторожным термическим разложением высшего оксида **Е**, при этом потеря массы составляет 16.00%.

**З**<sub>1</sub>, содержащее металл **З** в степень окисления +4, получают нагреванием стехиометрических количеств пероксида натрия Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с оксидом **З**<sub>2</sub>. Так, для реакции с 1.31 г **З**<sub>2</sub> берут 2.84 г пероксида натрия. При внесении в воду **З**<sub>1</sub> разлагается с образованием красно-фиолетового раствора соли **З**<sub>3</sub> и коричнево-бурого осадка **З**<sub>4</sub>. При пропускании в раствор **З**<sub>3</sub> углекислого газа эта соль также разлагается с образованием бесцветного газа, бесцветного раствора и осадка **З**<sub>4</sub>, при прокаливании образующего **З**<sub>5</sub> с массовой долей **З** 69.94%.

Металлы **И** и **К** образуют устойчивые соединения в степени окисления +4. Так, при их хлорировании образуются жидкие хлорид **И**(IV) (бесцветный) и хлорид **К**(IV) (красно-коричневый). Хлорид **К**(IV) гидролизует в воде с образованием голубого раствора, имеющего сильно кислую среду, а раствор хлорида **И**(IV) в концентрированной соляной кислоте восстанавливается цинком с образованием сиренево-фиолетового раствора.

1. Определите элементы **А – К**. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>	<b>З</b>	<b>И</b>	<b>К</b>

2. Определите формулы веществ **В**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **Д**<sub>1</sub>, **З**<sub>1</sub> – **З**<sub>5</sub>. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

<b>В</b> <sub>1</sub>	<b>Г</b> <sub>1</sub>	<b>Д</b> <sub>1</sub>	<b>З</b> <sub>1</sub>	<b>З</b> <sub>2</sub>	<b>З</b> <sub>3</sub>	<b>З</b> <sub>4</sub>	<b>З</b> <sub>5</sub>

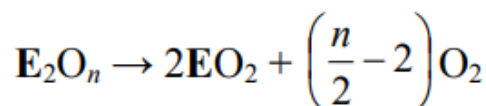
3. Напишите уравнения реакций:

- синтеза **В**<sub>1</sub>;
- гидролиза **З**<sub>1</sub>;
- разложения **З**<sub>3</sub> при пропускании в раствор CO<sub>2</sub>;
- гидролиза хлорида **К**(IV).

## Решение задачи 10-1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из  $3d$ -элементов только цинк и скандий не могут в силу электронного строения иметь степень окисления  $+4$ . Значит, **А** – Sc (устойчив в степени окисления  $+3$ ), а **Б** – Zn (типичная степень окисления  $+2$ ).

Определим элемент **Е** по потере массы при прокаливании высшего оксида ( $E_2O_n$ ) с образованием оксида **Е**(IV). Уравнение реакции в общем виде имеет вид:



Потерю массы выразим через молярные массы оксида и кислорода:

$$0.1600 = \frac{\left(\frac{n}{2} - 2\right) \cdot 32}{2M(E) + 16n} = \frac{8n - 32}{M(E) + 8n}$$

$$0.16M(E) + 1.28n = 8n - 32$$

$$M(E) = 42n - 200$$

Возможны значения  $n$  от 5 до 7.

$n$	$M(E)$ , г/моль	<b>Е</b> и $E_2O_n$
5	10	—
6	52	Cr и $CrO_3$
7	94	—

Таким образом, **Е** – Cr.

Оксид четырехвалентного  $3d$ -металла, встречающийся в природе в виде минерала – это пиролюзит, диоксид марганца. Значит, **Ж** – это Mn.

Вещество **З**<sub>5</sub>, образующееся при прокаливании вещества **З**<sub>4</sub> – скорее всего, оксид. Элемент **З** можно также найти из массовой доли металла в оксиде: пусть он имеет формулу  $Z_2O_m$ .

$$w(Z) = 0.6994 = \frac{2M(Z)}{2M(Z) + 16m} = \frac{M(Z)}{M(Z) + 8m}$$

$$0.6994M(Z) + 5.595m = M(Z)$$

$$M(Z) = 18.61m$$

$m$	$M(\mathbf{З}), \text{ г/моль}$	$\mathbf{З}$ и $\mathbf{З}_2\text{O}_m$
1	18.61	F (???)
2	37.22	–
3	55.83	<b>Fe и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
4	74.44	As и AsO <sub>2</sub> (?)
5	93.05	<b>Nb и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
6	111.66	Cd и CdO <sub>3</sub> (?)

Получаем 2 разумных варианта – железо и ниобий. Однако ниобий не расположен в третьем периоде, таким образом, **З** – Fe.

Устойчивые растворимые в воде соединения в степени окисления +4 образуют ванадий и титан. Бесцветный хлорид, раствор которого восстанавливается с образованием сиренево-фиолетового раствора, - это TiCl<sub>4</sub>, а VCl<sub>4</sub> в воде гидролизует с образованием голубого раствора VO<sup>2+</sup>. То есть **К** – это V, **И** – Ti.

Осталось только три переходных элемента 3 периода: медь, никель и кобальт, и нерасшифрованные **В**, **Г** и **Д**. Цезиевые соли **В**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **Д**<sub>1</sub> содержат октаэдрические комплексные частицы, содержащие атомы металла в степени окисления +4. То есть их общая формула – Cs<sub>2</sub>[MF<sub>6</sub>]. Молярные массы металлов растут в ряду Ni, Co, Cu, поэтому массовая доля цезия будет возрастать в обратном порядке: Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>], Cs<sub>2</sub>[CoF<sub>6</sub>], Cs<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], что соответствует ряду **Д**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **В**<sub>1</sub> в условии. Значит, **В** – Ni, **Г** – Co, **Д** – Cu.

В итоге получаем:

<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>	<b>З</b>	<b>И</b>	<b>К</b>
Sc	Zn	Ni	Co	Cu	Cr	Mn	Fe	Ti	V

2. Фторидные комплексы были соотнесены в п.1: **В**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], **Г**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[CoF<sub>6</sub>], **Д**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>].

Пероксид натрия реагирует с одним из оксидов железа (**З**<sub>2</sub>). Это либо FeO, либо Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Найдем мольное соотношение Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : **З**<sub>2</sub> для обоих случаев из навесок, данных в условии.

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{FeO}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{71.85} = 2.00 : 1$$



$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{231.55} = 6.43 : 1$$

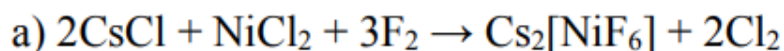
Как видим, отношение целых чисел получается только в случае оксида FeO, значит,  $\text{З}_2$  – это FeO. Тогда реагируют  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с FeO в соотношении 2 : 1, то есть в  $\text{З}_1$  на 1 атом Fe приходится 4 атома Na. Поскольку степень окисления железа по условию +4, а натрия – +1, то формула  $\text{З}_1$  –  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ .

При гидролизе  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  образуется красно-фиолетовый раствор  $\text{З}_3$  и бурый осадок  $\text{З}_4$ , при прокаливании образующий  $\text{З}_5$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\text{З}_4$  – это  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Тогда в  $\text{З}_3$  степень окисления железа должна быть выше +4. Такой солью является феррат(VI) натрия, устойчивый только в сильнощелочной среде, а потому при пропускании углекислого газа окисляющий воду.  $\text{З}_3$  –  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

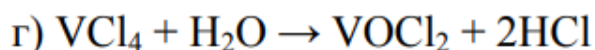
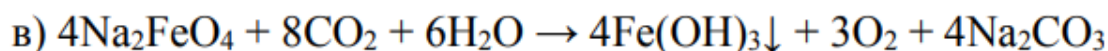
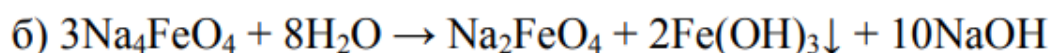
Итого:

$\text{В}_1$	$\text{Г}_1$	$\text{Д}_1$	$\text{З}_1$	$\text{З}_2$	$\text{З}_3$	$\text{З}_4$	$\text{З}_5$
$\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$	$\text{Na}_4\text{FeO}_4$	FeO	$\text{Na}_2\text{FeO}_4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 3. Уравнения реакций:



или другие варианты с образованием фторидов хлора ( $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  или  $\text{ClF}_5$ );



### Система оценивания:

1	Элементы А – К по 1 баллу Cr и Fe без подтверждения расчетом – по 0.5 балла.	10 баллов
2	Вещества $\text{В}_1$ , $\text{Г}_1$ , $\text{Д}_1$ , $\text{З}_1$ – $\text{З}_5$ – по 1 баллу. $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ без расчета – 0.5 балла.	8 баллов
3	Уравнения реакций а) – г) – по 0.5 балла.	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		