

### Задача 11-2

Чудес не бывает ни для  
тебя, ни для меня, ни для кого...  
«Лабиринт фавна»  
Гильермо дель Торо



На одном из практикумов по аналитической химии Студенту были выданы разноцветные порошки **A-D**, содержащие (помимо других элементов) металл **X** и неметалл **Y** в различном соотношении. Ко всем порошкам Студент добавил небольшое количество дистиллированной воды, порошок **A** не растворился. Все 4 порошка реагируют с водным раствором аммиака. Навески **B** и **C** нагрели в токе водорода, что привело к образованию металла **X**, масса исходной навески и полученного металла приведены в таблице:

Соединение	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Цвет	белый	желто-зеленый	красный	оранжевый
+H <sub>2</sub> O	-	голубой р-р	зеленый р-р	зелёный р-р
Масса навески, г		2.193	0.915	
m(X), г		0.531	0.192	
+NH <sub>3</sub> (р-р)	бесцветный р-р	синий р-р	синий р-р	красный осадок ( <b>E</b> )

#### Дополнительная информация:

- Латинские названия всех элементов, входящих в состав **C**, начинаются с одной буквы.

- **B** – гигроскопичное кристаллическое вещество, применяющееся в пиротехнике в качестве источника катионов, окрашивающих пламя в синий цвет, а также как окислитель.

- **D** и **E** содержат фрагмент ароматического гетероциклического соединения. Массовые доли некоторых элементов в составе **D** следующие:  $\omega(\text{C})=37.90\%$ ,  $\omega(\text{N})=12.63\%$ ,  $\omega(\text{H})=3.18\%$ ,  $\omega(\text{Y})=31.97\%$ , а из 4.437 г **D** можно получить 2.978 г красного осадка **E**.



#### Вопросы:

1. Определите соединения **A**, **B**, **C**, **D**, **E**. Ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения **A**, **B** и **D** с аммиаком, а также реакцию восстановления **B** в токе водорода.
3. Объясните разницу в окраске водных растворов **B** и **C**.

## Решение задачи 11-2 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Состав **A** рассчитывается из параметров элементарной ячейки:

$$M = \rho V_D = \rho N_A \frac{a^3}{Z}$$

$$M_A = 4.145 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{(5.416 \cdot 10^{-8})^3 \text{ см}^3}{4} \approx 99.105 \sim 99 \text{ г/моль}$$

Так как в состав **C** входят элементы, названия которых начинаются с одной буквы, то **X** и **Y** тоже должны начинаться с одной буквы, а сумма их атомных масс равна 99 г/моль. Этим условиям соответствуют тогда **X** – Cu, а **Y** – Cl, тогда **A** – **CuCl** соответствует по описанию (цвета соединений, характерные реакции).

Воспользуемся массами навесок и восстановленного металла для вычисления молярной массы соединений **B** и **C**. Пусть при восстановлении 1 моль **B** (или **C**) образуется 1 моль металла, тогда:

$$M_B = \frac{m(B) \cdot M(Cu)}{m(Cu)} = \frac{2.193 \cdot 63.546}{0.531} = 262.4 \text{ г/моль}$$

$$M_C = \frac{m(C) \cdot M(Cu)}{m(Cu)} = \frac{0.915 \cdot 63.546}{0.192} = 302.8 \text{ г/моль}$$

**В** используется в пиротехнике и содержит хлор, поэтому искомое соединение может являться хлоратом или перхлоратом. Используя соотношение и полученную молярную массу: **В** –  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ .

В состав **С** может входить элемент, название которого на латинском языке начинается с «C», а именно: C, Ca, Cr, Co, Cd, Cs, Ce, другие элементы слишком быстро распадаются и не гуманно давать их соединения Студенту. Если комплексный анион имеет формулу  $\text{CuCl}_3^-$ , то масса катиона должна быть 133 г/моль, что соответствует катиону –  $\text{Cs}^+$ , а **С** –  $\text{CsCuCl}_3$  или  $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

Найдем брутто-формулу **D**:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{Cl}) = \frac{\omega(\text{C})}{\text{Ar}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{Ar}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N})}{\text{Ar}(\text{N})} : \frac{\omega(\text{Cl})}{\text{Ar}(\text{Cl})}$$

$$\text{для D: } \frac{\omega(\text{C})}{\text{Ar}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{Ar}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N})}{\text{Ar}(\text{N})} : \frac{\omega(\text{Cl})}{\text{Ar}(\text{Cl})} = \frac{37.90}{12.011} : \frac{3.18}{1.008} : \frac{12.63}{14.007} : \frac{31.97}{35.453} =$$

$$= 3.155 : 3.155 : 0.902 : 0.900 = 3.5 : 1 : 3.5 : 1 = 7 : 7 : 2 : 2 = 14 : 14 : 4 : 4$$

массовая доля меди не указана, если предположить, что в состав **D** кроме указанных элементов входит только медь, тогда

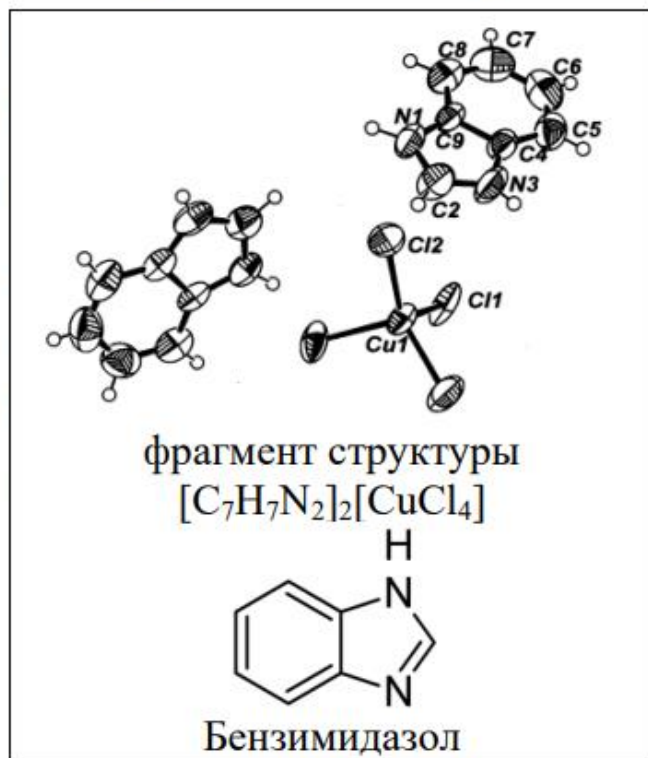
$$M_D = \frac{m(\text{Cu})}{\omega} = \frac{63.546}{0.1432} = 443.8 \text{ г/моль, брутто-формула D: } \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{CuCl}_4$$

В состав **D** входит двухзарядный комплексный анион  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и два однозарядных катиона, или один двухзарядный. Рассмотрим первый случай, тогда брутто-формулу **D** можно переписать как:  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$ . Если «снять» протон с катиона, должна получиться нейтральная молекула состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , что соответствует бензимидазолу: **D** -  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$ .

Найдем количество вещества **D**:

$$n(\text{D}) = \frac{m(\text{D})}{M(\text{D})} = \frac{4.437}{443.65} \approx 0,01 \text{ моль}$$

$$\text{Пусть соотношение } n(\text{D}):n(\text{F}) = 1:1, \text{ тогда } M(\text{F}) = \frac{2.978}{0.01} \approx 297.8 \text{ г/моль}$$





Определим формулу **F**:  $M(\mathbf{F}) - Ar(\text{Cu}) = 297.8 - 63.5 = 234.3 \text{ г/моль}$

По условию в состав **F** входит фрагмент ароматического гетероциклического соединения, ( $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2) = 118.139 \text{ г/моль}$ ). Медь имеет заряд  $2+$ , следовательно, найденная молярная масса может соответствовать двум однозарядным анионам, а значит молярная масса одного такого аниона  $\approx 117 \text{ г/моль}$ , что соответствует  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2^-$ . **F** –  $\text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2$

Итого, неизвестные элементы и вещества:

X	Y	A	B	C	D	E
Cu	Cl	CuCl	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{CsCuCl}_3$ или $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$	$\text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2$

## 2. Уравнения реакций:

- $\text{CuCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$   
или  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$
- $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4] + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 9 \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

3. При растворении перхлората меди в воде образуется аквакомплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  при растворении  $\text{CsCuCl}_3$  в ближнем координационном окружении меди сохраняются хлорид-ионы.

## Система оценивания:

1.	Вещества <b>A-E</b> по 1 баллу Расчет для <b>A-E</b> по 1 баллу	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1- 4 по 1 баллу	4 балла
3.	Указание на различие в ближнем координационном окружении комплексов меди в растворе	1 балл
ИТОГО:		15 баллов