

### Задача 10-2

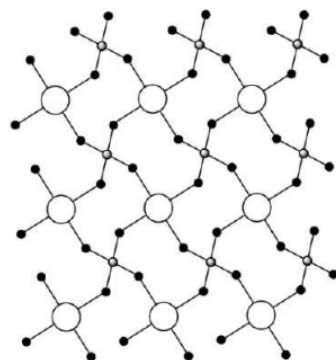
#### Электромеры

Вещество **X** черного цвета достаточно неустойчиво выше комнатной температуры, чувствительно к влаге воздуха, и попытки его синтеза долго не давали результата: так, например, его не удастся получить взаимодействием оксида **A** с оксидом **B**, содержащим два типа атомов металла **M**, вместо **X** образуется соль **B**, содержащая **M** в наиболее устойчивой степени окисления (*р-ция 1*). **X** удалось получить обменной реакцией соли **Г** с солью **Д**, окрашивающей пламя в сиреневый цвет, в неводной среде (*р-ция 2*). При этом соль **Г** предварительно синтезировали по реакции соединения из пентафторида **Е** и фторида **Ж** в массовом соотношении  $\approx 3:1$  (*р-ция 3*). Также **X** образуется при электролизе раствора соли **B** в кислоте, соответствующей соли **B** (*р-ция 4*).

**X** – сильный окислитель. Подкисленный раствор сульфата марганца(II) при внесении в него **X** розовеет (*р-ция 5*), а при внесении **X** в избыток раствора KI раствора становится красно-коричневым (*р-ция 6*). Окислительные свойства **X** можно использовать и в органическом синтезе, например, для окисления 1-метоксинафталина до соответствующего *пара*-дизамещенного 1,1'-бинафтила (*р-ция 7*). Интересно, что окислительные свойства **X** проявляются и при его термическом разложении, которое в диапазоне температур 50-130°C протекает с потерей массы 3.92% и сопровождается восстановлением **M** до наиболее устойчивой степени окисления (*р-ция 8*). При этом и твердый продукт разложения довольно необычен: разложение **X** является первым примером подобного пути разложения данного типа солей.

На рисунке показан фрагмент бесконечного слоя в структуре кристаллического **X** (разными шариками обозначены атомы разных элементов).

Вещество **Y** является, фактически, изомером **X**. **Y** содержит в 2 раза больше атомов каждого из элементов в формульной единице, но отличается только степенями окисления некоторых из элементов. Такие изомеры



(отличающиеся только распределением электронов по атомам) называются *электромерами*. Вещество **Y** удастся синтезировать из тетрабутиламмониевой соли соответствующего аниона и тетра(перфтор-*трет*-бутокси)алюмината металла **M** по реакции обмена в малополярном растворителе: **Y** при этом выпадает в виде белого порошка в осадок (*р-ция 9*). **Y** также термически нестабилен и при небольшом нагревании разлагается с образованием **B** (*р-ция 10*). Плотность **Y** составляет 3.98 г/см<sup>3</sup>, при этом на каждую формульную единицу **Y** приходится объём 170.3 Å<sup>3</sup>.

1. Рассчитайте молярную массу **Y**.

2. Определите формулы неизвестных веществ. Состав **X** обоснуйте, используя рисунок. Формулы веществ представьте в виде таблицы:

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>

3. Запишите уравнения *р-ций 1-6, 8-10* и схему *р-ции 7*, изобразив структурные формулы реагента и продукта.

### Решение задачи 10-2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Рассчитаем молярную массу, не забыв перевести ангстремы в сантиметры ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$ ).

$$\rho = \frac{M}{N_A V_{ф.ед.}} \Rightarrow M = \rho N_A V_{ф.ед.} = 3.98 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 170.3 \cdot (10^{-8})^3 = 408 \text{ г/моль}.$$

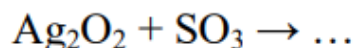
2. По условию, Y содержит в 2 раза больше каждого из атомов, чем X. Значит,  $M(X) = 204 \text{ г/моль}$ . Из рисунка видно, что больших белых атомов и малых серых атомов в структуре одинаковое количество. При этом количество черных атомов вокруг и серых, и белых атомов равно 4, причем каждый черный атом делится между двумя атомами (серым и белым), значит, на 1 серый и 1 белый атом приходится  $(4 + 4)/2 = 4$  атома, помеченных черным. То есть состав X:  $MLQ_4$ .

Из информации о том, что X пытались синтезировать из двух оксидов, видно, что Q – вероятнее всего кислород, то есть X имеет формулу  $MLO_4$ . Наиболее вероятно, что это ортофосфат (или его аналоги) или сульфат (или его аналоги). Вычитая молярную массу соответствующего аниона, коротким перебором получаем единственный подходящий вариант X -  $AgSO_4$ . Тогда Y –  $Ag_2S_2O_8$ . Действительно, пероксодисульфат серебра(I) и сульфат серебра(II) отличаются только одной ковалентной связью и степенями окисления серебра и кислорода.

Синтез  $AgSO_4$  из двух оксидов, из «школьной» логики, возможен при использовании  $SO_3$  и  $AgO$ . Последний, однако, содержит в действительности  $Ag^{3+}$  и  $Ag^+$  в соотношении 1 : 1, о чем и сказано в условии.

Значит, **А – SO<sub>3</sub>**, **Б – AgAgO<sub>2</sub>** (или Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

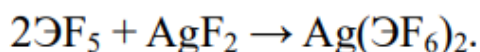
Наиболее устойчивая степени окисления серебра – +1. При реакции



из соединений серебра(I) может образоваться только сульфат, то есть **В – Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**.

Соль **Д** – калиевая соль (по цвету пламени). Поскольку происходит реакция обмена, **Д – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**.

**Г** в таком случае является солью серебра(II). Она образуется по реакции соединения из фторида серебра и некоего пентафторида. Вероятно, степень окисления в реакции не изменяется, и реакция имеет вид:



Рассчитаем примерную молярную массу ЭF<sub>5</sub>:

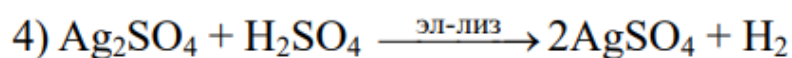
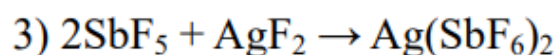
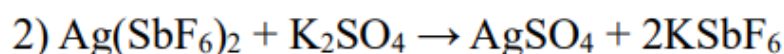
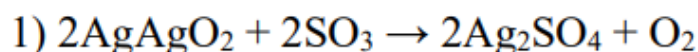
$$\frac{m(\text{ЭF}_5)}{m(\text{AgF}_2)} = \frac{3}{1} = \frac{n(\text{ЭF}_5)M(\text{ЭF}_5)}{n(\text{AgF}_2)M(\text{AgF}_2)} = \frac{2M(\text{ЭF}_5)}{1M(\text{AgF}_2)} \Rightarrow M(\text{ЭF}_5) = \frac{3M(\text{AgF}_2)}{2} = 219 \text{ г/моль}$$

За вычетом 5 атомов фтора остается 219 – 19·5 = 124 г/моль. С учетом степени окисления +5 и приблизительности исходного значения, подходит сурьма, **Е – SbF<sub>5</sub>**, **Ж – AgF<sub>2</sub>**, **Г – Ag(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**.

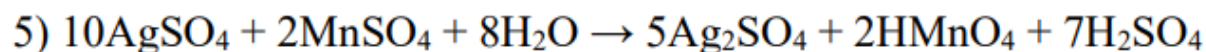
<b>Х</b>	<b>У</b>	<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>
AgSO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	SO <sub>3</sub>	AgAgO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ag(SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SbF <sub>5</sub>	AgF <sub>2</sub>



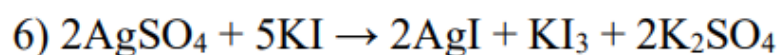
3. Запишем уравнения произошедших реакций.



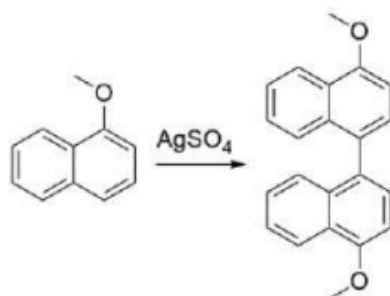
Розовая окраска свидетельствует об образовании перманганат-ионов:



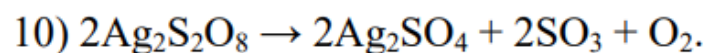
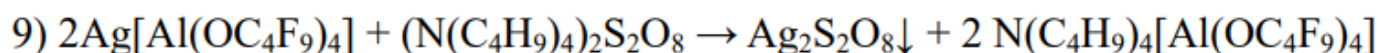
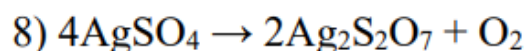
Красная окраска раствора в избытке иодид-ионов соответствует трииодид-ионам, не забудем также учесть, что в избытке иодид-ионов образуется нерастворимый иодид серебра:



7) схема реакции:



По потере массы 3.92% видно, что на 1 моль  $\text{AgSO}_4$  убыль массы составляет  $203.9 \cdot 0.0392 = 8$  г/моль, то есть на 2 формульные единицы  $\text{AgSO}_4$  теряется 1 атом кислорода, что соответствует образованию  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в остатке:



1	Расчет $M$ – 1 балл	1 балл
2	Верные формулы 9 веществ – по 1 баллу (если состав X не обоснован, за X выставляется 0 баллов)	9 баллов
3	Уравнения и схема реакций – по 1 баллу	10 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

