Задача:

Соединения **А-Г**, содержащие элемент **Э**, имеют разные применения: соединение **А** - для борьбы с крысами, эквимолярный водный раствор соединений **Б** и **В** применяется в геологии для определения плотности минералов, а соединение **Г** используется в лаборатории в качестве сильного окислителя.

1. Один из смешанных иодидов элемента **Э** имеет массовую долю элемента = 51,71%. Мольная доля иода = 60%. Смешанный иодид — это иодид с элементом в разных степенях окисления.

Задание: определите элемент Э. Ответ подтвердите расчётом.

2. Соединение **A** получается растворением **Э** в разбавленной серной кислоте при охлаждении. Соединения **Б** и **B** получаются по следующей методике:

 $A + Ba(OH)_2 = A1 + BaSO_4$ 

 $A1 + CH_2(COOH)_2 =$ **B** $+ H_2O$ 

A1 + HCOOH = B + H<sub>2</sub>O

Задание: уравняйте реакции, определите вещества **A**, **A1**, **Б**, **B**, предложите метод анализа плотности минералов раствором, содержащим **Б** и **B**, если известно, что концентрация веществ при этом не изменяется.

- 3. А восстановили водородом и получили А2. А2 растворили в горячей концентрированной азотной кислоте с выделением газов, упарили и выделили кристаллогидрат Г с массовой долей Э = 45,95%.
  Задание: определите вещество Г, ответ подтвердите расчётом. Напишите реакции, уравняйте их.
  Напишите реакцию Г с концентрированным раствором HCI.
- 4. Действием циклопентадиена на **A1** можно получить полусэндвичевое соединение **Д**. Задание: изобразите эту реакцию.
- 5. Существует иодид элемента **Э**, который можно представить как два соединения с одинаковой молекулярной формулой, но с разными степенями окисления и структурами. Массовая доля элемента = 34,87%, а анион одной из форм изоструктурен азид-иону, то есть схож по структуре с ним. Задание: Обоснуйте, почему одна из форм иодида не может существовать в обычных условиях, напишите молекулярную формулу.
- 6. Для стабилизации высших степеней окисления часто применяют комплексообразование. Так, нестабильная форма иодида в среде КI стабилизируется с образованием соединения **E**.

Задание: укажите степени окисления элементов в Е.

## Решение:

Расчёт по мольной доле говорит о том, что брутто-формула иодида равна  $9_2I_3$  или  $9_4I_6$ . Дальнейшие расчёты дают нам значение для 9 = 204 г/моль, что соответствует  $11_2I_3$ , также возможна форма  $11_4I_6$ ,

которая является более корректной. По описанию в начале задачи можно предположить, что искомый элемент — таллий, и провести любой подтверждающий расчёт. Иодид =  $Tl_2l_3$ , **3** =  $Tl_2$ 

При растворении таллия в холодной разбавленной серной кислоте, таллий не будет окисляться до  $TI^{3+}$ , а только лишь до  $TI^{+}$ , поэтому  $\mathbf{A} - TI_2SO_4$ . В последующей реакции происходит обменная реакция с образованием TIOH ( $\mathbf{A1} = TIOH$ )

 $TI_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2TIOH + BaSO_4$ 

Из задачи понять то, что образуется двузамещённый малонат таллия (I) нельзя, поэтому засчитывались оба варианта реакции. ( $\mathbf{b} = \mathrm{CH}_2(\mathrm{COOTI})_2$  или  $\mathrm{CH}_2(\mathrm{COOTI})$ 

 $2TIOH + CH_2(COOH)_2 = CH_2(COOTI)_2 + 2H_2O$  или  $TIOH + CH_2(COOH)_2 = CH_2(COOTI)COOH + H_2O$ 

Следующая реакция с муравьиной кислотой однозначна: TIOH + HCOOH = HCOOTI +  $H_2O$ , **B** = HCOOTI Реакция получения **A2** похожа на реакцию получения сульфида бария:  $TI_2SO_4 + 4H_2 = TI_2S + 4H_2O$  (**A2** =  $TI_2S$ )

В следующей реакции выделяется только  $NO_2$ :  $TI_2S + 18HNO_3 = 2TI(NO_3)_3 + 12NO_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$   $TI(NO_3)_3*3H_2O$  засчитывался только в случае подтверждения любым расчётом. ( $\Gamma = TI(NO_3)_3*3H_2O$ ) Дальше шла реакция с HCl.  $TI^{3+}$  проявляет окислительные свойства и окисляет хлорид до хлора, восстанавливаясь до  $TI^+$ . Возможны 2 реакции:  $TI(NO_3)_3 + 3HCI = TICI + CI_2 + 3HNO_3$  или  $TI(NO_3)_3 + 2HCI = TINO_3 + CI_2 + 2HNO_3$ 

Затем идёт реакция циклопентадиена и TIOH: TIOH +  $C_5H_6$  = TI $C_5H_5$  +  $H_2O$ 

 $\mathbf{\mathcal{L}} = TI(Cp)$ 

5. Азид и трииодид ионы линейные,  $TI^{3+}I_3$  не существует в обычных условиях ввиду окислительной способности  $TI^{3+}$ .

6.  $TI^{3+}I -$ , **E** =  $K[TII_4]$ .