

Задача № 5.

Для выполнения курсовой работы было необходимо синтезировать неустойчивую в воде соль **А** и изучить ее физические и химические свойства. Для получения соли **А** используется вещество **Б**, которого в лаборатории не было. В состав вещества **Б** входит металл **М**, который встречается в природе в самородном виде. Для получения вещества **Б** было использовано два способа. В качестве источника элемента **М** использовали вещество **В**, которое применяется для изготовления минеральных красок. Вещество **В** образует несколько кристаллогидратов **В₁**, **В₂** и **В₃**: массовые доли серы в них составляют 17,98%, 14,95% и 12,8% соответственно.

1-ый способ.

Раствор вещества **В** подвергли электролизу, при этом образовался красноватый осадок **М** (реакция 1). Его отфильтровали и нагрели в токе оксида азота (I). При этом образовалось вещество **Б** и газ **Г** без цвета и без запаха (реакция 2).

2-ой способ.

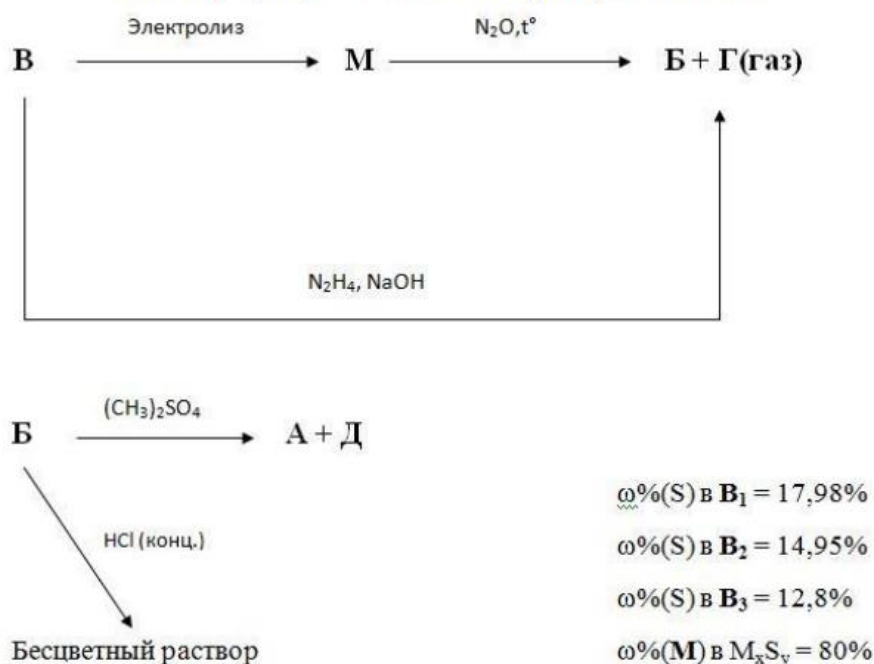
К горячему раствору вещества **В** массой 31,25 г с массовой долей **В**, равной 32%, прилили водный раствор гидразина, а затем добавили 20%-ый раствор гидроксида натрия. В результате реакции образовался газ **Г** (реакция 3). Полученный осадок вещества **Б** отфильтровали и высушили. Выход реакции составил 87%.

От вещества **Б**, полученного вторым способом, взяли порцию, составляющую 4% от полученной массы, и растворили в концентрированной соляной кислоте. При этом образовался бесцветный раствор, зеленеющий со временем (реакция 4).

Оставшуюся массу вещества **Б** обработали диметилсульфатом при нагревании до 160 °С и получили вещество **А** (реакция 5). Реакция прошла с выходом 39%. Масса полученного вещества **А** составила 2,277 г. При этом был получен побочный летучий продукт **Д**, имеющий молярную массу, равную 46 г/моль.

Степень окисления элемента **М** в соединении **Б** и в одном из сульфидных минералов одинакова. Известно, что массовая доля **М** в этом минерале равна 80%.

Схема превращений и массовые доли указаны ниже:



- 1) Определите формулы зашифрованных соединений **А**, **Б**, **В**, **В₁**, **В₂**, **В₃**, **Г**, **Д**, **М**. Ответы подтвердите расчётом.
- 2) Напишите все уравнения реакций.
- 3) Вычислите массу вещества **Б**, полученного вторым способом.

Решение:

Так как в методике с электролизом указано, что выпадает розово-оранжевый осадок, который является металлом **М**, то можно решить, что это медь. Можно доказать, что **М** – это медь из состава сульфидного минерала:

Содержание серы в сульфидном минерале составляет $100 - 79,9 = 20,1\%$. Возьмем 100 г сульфидного минерала, тогда $n(S)$ в 100 г составляет 0,628 моль. Тогда молярная масса элемента **М** = $k * 127,23$ г/моль, где k – соотношение атомов $S : M$. Пусть степень окисления элемента **М** = 1, тогда $k = 0,5 \Rightarrow M(M) = 63,615$ г/моль, что соответствует меди. При $k = 1$, с.о. (**М**) = +2, $M(M) = 127,23$ г/моль, что может соответствовать теллуру, однако теллур не подходит под физико-химические свойства металла **М**. При остальных k расчеты не сходятся со значениями атомных масс элементов. Сульфидный минерал – Cu_2S (халькозин).

В – растворимая соль меди, в ее составе содержится медь. На основе этих рассуждений предположим, что это сульфат. Тогда $M_1(nH_2O) = 18$ г/моль; $M_2(nH_2O) = 54$ г/моль; $M_3(nH_2O) = 90$ г/моль $\Rightarrow V_1 - CuSO_4 * H_2O$, $V_2 - CuSO_4 * 3H_2O$, $V_3 - CuSO_4 * 5H_2O$.

Так как в халькозине присутствует медь(I), то и в **Б** она тоже есть. При нагревании меди с N_2O образуется бесцветный газ – это азот. Использование N_2O в методике вместо более распространенного O_2 объясняется получением продукта с неполным окислением (оксид меди (I)). Предположение об оксиде меди (I) подтверждается химическими свойствами: растворение в HCl с образованием бесцветного раствора и получение из сульфата восстановлением гидразином. Позеленение раствора хлоридного комплекса меди(I) происходит из-за окисления меди до с.о. +2 кислородом воздуха. **Б** – Cu_2O . **Г** – N_2 .

Масса Cu_2O , полученного в реакции, рассчитывается исходя из уравнения реакции, выхода и массовой доли раствора: $m(Cu_2O) = 3,9$ г.

После опыта с HCl осталось $24/25 * 3,9$ г = 3,744 г. Количество прореагировавшего по основной реакции Cu_2O составляет $0,39 * 3,744$ г / (143 г/моль) = 0,01021 моль (1,47 г). Летучий продукт, который можно было бы предположить из реакции оксида меди (I) с диметилсульфатом, вероятнее всего, должен иметь метильные группы, так как оксид серы (IV) не подходит по молярной массе, а медь и её соединения нелетучи. Одно из применений

диметилсульфата – реагент для обмена катионов на метильные группы. Тогда летучий продукт **Д** – $(CH_3)_2O$, а безводная соль **А** – Cu_2SO_4 . Рассуждения можно проверить: $M(A) = m(A) / n(Cu_2O) = 223,02$ г/моль. Молярная масса **А** соответствует молярной массе сульфата меди (I).

Реакции:

- 1) $2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cu + 2H_2SO_4 + O_2$
- 2) $2Cu + N_2O \rightarrow Cu_2O + N_2$
- 3) $4CuSO_4 + N_2H_4 + 8NaOH \rightarrow 2Cu_2O + N_2 + Na_2SO_4 + H_2O$
- 4) $Cu_2O + 4HCl \rightarrow 2H[CuCl_2] + H_2O$
- 5) $Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$

Критерии:

Определение меди – **3 балла** (без подтверждения расчетом, но по физическим признакам – 1 балл; без обоснования – 0,5 баллов);

Определение **В** – 0,5 баллов, **В₁-В₃** – по 0,5 баллов (без расчета – суммарно 0,5 баллов, всего **2 балла**)

Определение **Б** – **0,5 баллов**, **Г** – **0,5 баллов**;

Определение массы Cu_2O , полученного в реакции – **3 балла**;

Определение **А** – **4 балла** (без подтверждения расчетом – 0,5 баллов), **Д** – **1 балл**

Реакции 1, 2, 3, 5 – по 1 баллу (без коэффициентов – по 0,5 баллов, всего **4 балла**).

Реакция 4 – **2 балла** (без коэффициентов – 1 балл; если в продуктах указан $CuCl$, то 1 балл, без коэффициентов – 0,5 баллов).

Всего: 20 баллов.