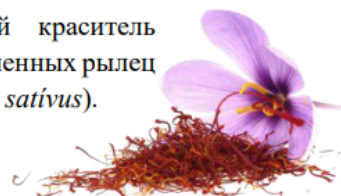


Задача 10-1

Шафран — пряность и пищевой краситель оранжевого цвета, получаемый из высушенных рылец цветков шафрана посевного (лат. *Crócus satívus*).



Минерал с Урала, впервые описанный М. В. Ломоносовым, считается первым описанным минералом в России, содержит в своем составе элементы **X** и **Y**. Образец данного минерала был растворен в избытке раствора гидроксида натрия (**р-ция 1**). После чего к полученному раствору добавили сульфид натрия, при этом образовался черный осадок **Ж** (**р-ция 2**). При нагревании раствора образуется зелёный осадок **С** (**р-ция 3**). Далее **Ж** сожгли в токе кислорода до образования оранжевого бинарного соединения элемента **Y** (**р-ция 4**), которое далее растворили в концентрированной хлорной кислоте и получили бесцветный раствор соли **В** и черный осадок бинарного соединения элемента **Y** (**р-ция 5**). А вещество **С** растворили в азотной кислоте, при упаривании раствора выпали кристаллы соли **А**.

Аммиак выделяет из раствора соли **А** осадок **С**, растворимый как в избытке осадителя в присутствии аммонийных солей при длительном нагревании с образованием красно-фиолетового раствора, так и в избытке раствора щелочи. Осадок **С** растворяется в щелочном растворе перекиси водорода при нагревании с образованием желтого раствора **Д** (**р-ция 6**). При смешении стехиометрических количеств мочевины и спиртового раствора **А** при охлаждении образуются ярко-зеленые игольчатые кристаллы **Е**.

Аммиак из раствора соли **В** выделяет белый осадок **Г**, легкорастворимый в избытке щелочи. При смешении растворов **Д** и **В** образуется нерастворимый ядовитый осадок **Г**, растворимый в кислотах (**р-ция 7**) и щелочах. При добавлении к **В** смеси иодида калия и хлорида цезия образуются жёлто-зеленые кристаллы **Н** с массовой долей **Y** 28.75%. А при медленном охлаждении насыщенного водного раствора тиомочевины, к которому добавили стехиометрическое количество **В**, осаждаются белые триклинные иглы **И**.

соединение	А	В	Е	И
потеря массы при прокаливании на воздухе, %	81.01	47.52	85.22	72.01

При прокаливании **В** и **И** образуется один и тот же продукт, содержащий 3 элемента, включая **Y**.

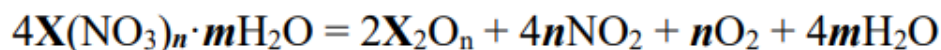
Вопросы:

1. Определите соединения **А – Ж**, ответ обоснуйте.
2. Напишите уравнения **реакций 1 – 7** и реакции разложения **А** и **В** (**р-ции 8-9 соответственно**) на воздухе.
3. Найдите среди соединений **А – Ж** «минерал с Урала».

Решение задачи 10-1 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Из условия задачи понятно, что **В** – перхлорат **Y**, кристаллизующийся в виде гидрата, **А** - нитрат **X** (гидрат). По таблице с потерями массы при нагревании можно составить уравнения и подобрать молярные массы **X** и **Y**.

Разложение нитрата можно записать в общем виде (исключая варианты образования металла или реакций с изменением его степени окисления):



$$100 - 81.01 = \frac{100.0 \cdot 2 \cdot (2M(X) + n \cdot M(O))}{4(M(X) + M(NO_3^-) \cdot n + M(H_2O) \cdot m)}$$

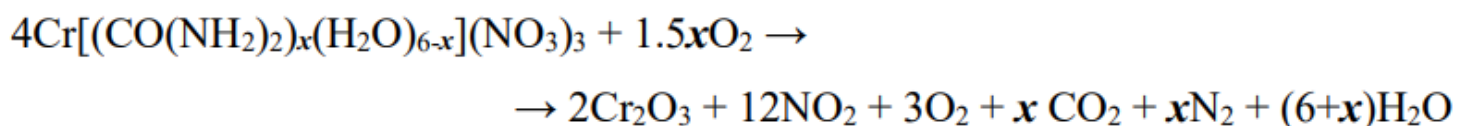
$$18.99 = \frac{50.0 \cdot (2x + 15.994n)}{x + 62.004n + 18.015m}, \text{ где } x - \text{молярная масса } X \text{ (г/моль)}$$

При $n = 3$ и $m = 9$, $x = 51.996$ (г/моль), тогда **X** – Cr, **А** - $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Указание на амфотерность, образование жёлтого раствора при окислении и зелёный цвет **Е** также намекают на хром.

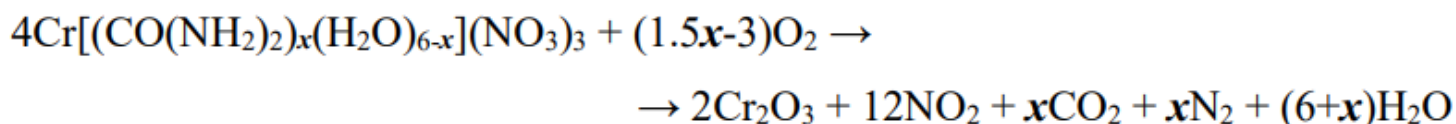
На основании знаний химических свойств соединений хрома, легко угадываются **С** - $Cr(OH)_3$ и **Д** - Na_2CrO_4 .

Хром в различных реакциях часто выступает в роли комплексообразователя, а в молекуле мочевины есть донорные атомы кислорода и азота (т.е. молекула мочевины может быть лигандом), таким образом, можно предположить, что **Е** – это комплексное соединение хрома с мочевиной. Тогда состав **Е** находится из таблицы по потере массы при прокаливании данного соединения:



В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах.

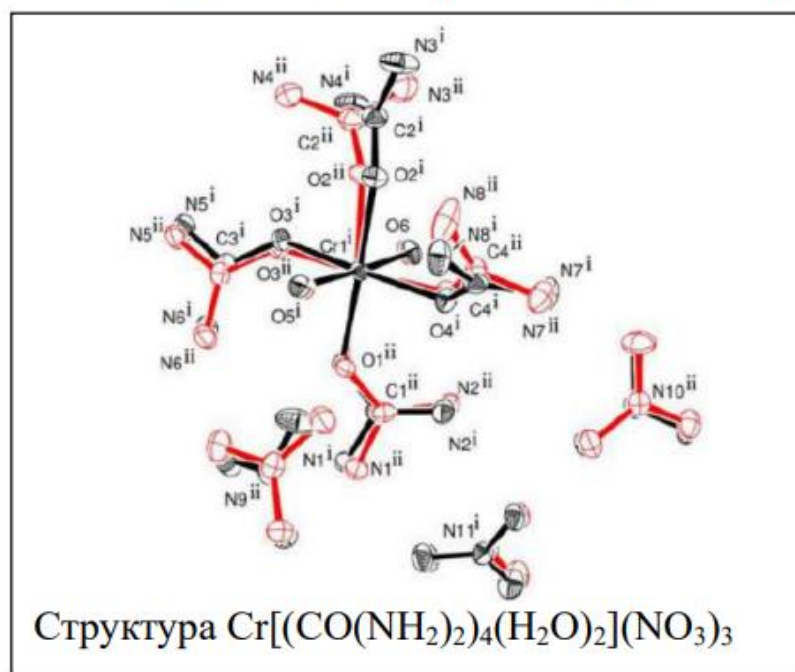
Пусть $x \geq 2$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$85.22 = 100.0 - \frac{100.0 \cdot 2 \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{4(M(\text{Cr}) + M(\text{urea})x + M(\text{H}_2\text{O})(6-x) + 3M(\text{NO}_3^-))}$$

$$85.22 = 100.0 - \frac{50 \cdot 151.989}{51.996 + 60.056x + (6-x)18.015 + 186.012}$$

$$x = 3.99784 \approx 4, \text{ тогда } \mathbf{E} - \text{Cr}[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$$

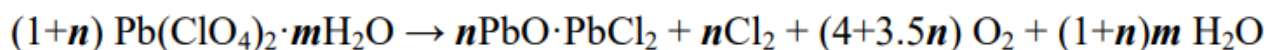


Образование черного сульфида, белого гидроксида, его амфотерность, образование оранжевого оксида при прокаливании на воздухе и частичное его растворение с образованием черного осадка, намекают, что **Y** - свинец.

Тогда **B** – это гидрат перхлората свинца(II) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

При разложении перхлората может образоваться хлорид, оксид или оксохлорид. Согласно условию задачи образуется оксохлорид (3 элемента), свинец(IV) проявляет окислительные свойства, поэтому логично предположить, что в оксохлориде свинец будет в с.о. +2.

Разложение перхлората можно записать в общем виде:



$$(1-0.4752) = \frac{n \cdot M(\text{PbCl}_2) + M(\text{PbO})}{(1+n)M(\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O})} = \frac{223.199 + 278.106n}{(1+n)(406.098 + 18.015m)},$$

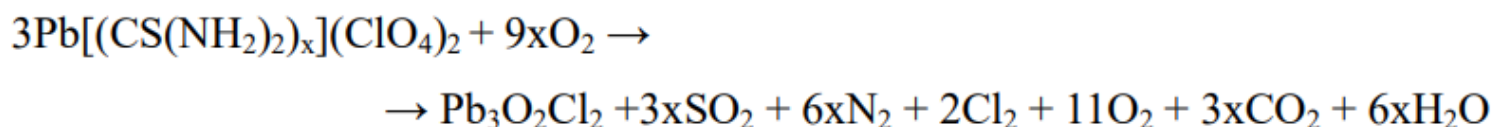
$$\text{откуда } n = \frac{64.986 - 9.454m}{9.454m - 10.079} \Rightarrow \text{при } m = 3, n = 2.$$

тогда **Y** – Pb, **B** - $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

На основании знаний химических свойств соединений свинца, легко угадываются **F** – $\text{Pb}(\text{OH})_2$, **J** – PbS и **G** - PbCrO_4 .

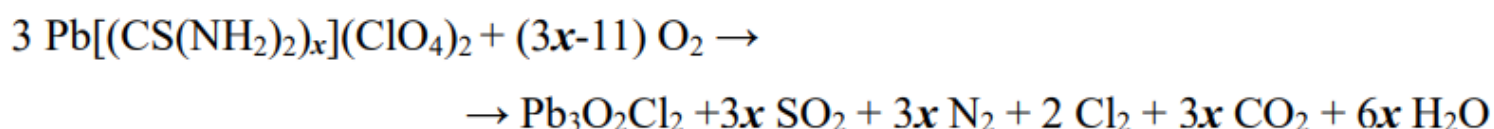
Свинец может являться комплексообразователем (как в случае гидроксокомплекса), а тиомочевина – лигандом, так как в состав данной молекулы входят донорные атомы серы, можно предположить, что **I** – это комплекс свинца с тиомочевинной.

Из таблицы с потерями масс, аналогично **E**, найдем формулу для **I**:



В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах.

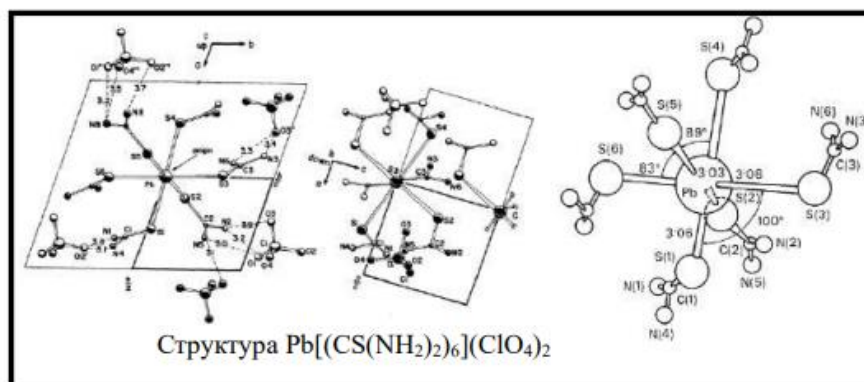
Пусть $x \geq 5$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$100 - 72.01 = \frac{M(\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2) \cdot 100}{3 \cdot (M(\text{Pb}) + M(\text{thiourea}) \cdot x + M(\text{ClO}_4^-))}$$

$$27.99 = \frac{724.504 \cdot 100}{3 \cdot (207.200 + 76.123x + 198.898)}$$

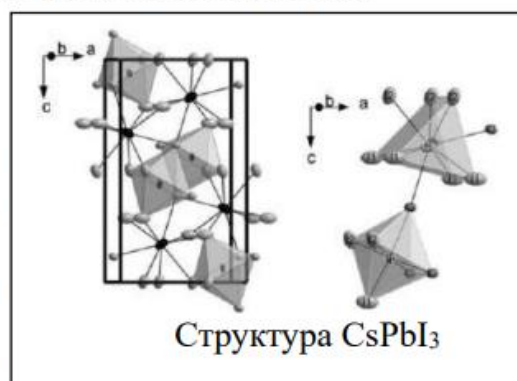
$x = 5.9997 \approx 6$, тогда **E** - $\text{Pb}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{ClO}_4)_2$



Найдем молярную массу **H** через массовую долю свинца в нем:

$$28.745 = \frac{207.200a}{M(\text{H})} \cdot 100,$$

где a – количество атомов свинца, входящих в состав **H**. В состав соединения кроме свинца могут входить К, Cs, Cl и I. Большая молярная масса позволяет отдавать



предпочтение Cs и I. При $a = 1$, $M(\text{H}) = \frac{207.2}{0.28745} = 720.821$ г/моль

Вычтем атомную массу свинца и цезия из полученного значения.

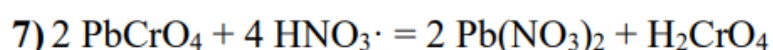
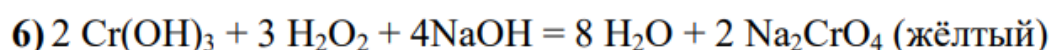
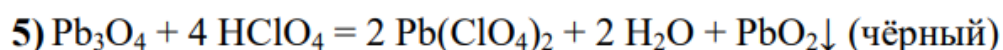
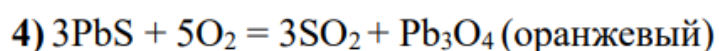
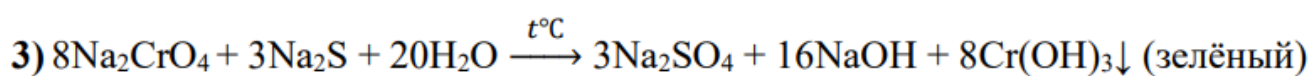
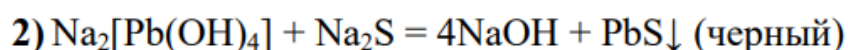
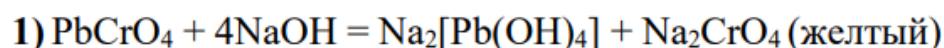
Получаем 380.715 г/моль, что соответствует трём йодид-ионам: $\frac{380.715}{3} =$

126.905 г/моль, тогда конечная формула **Н** – CsPbI₃

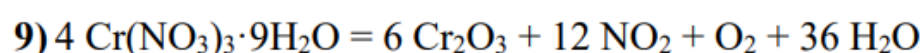
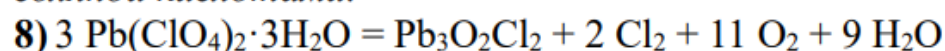
Итого, неизвестные элементы и вещества:

X	A	C	D	G	E
Cr	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cr(OH) ₃	Na ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	Cr[(CO(NH ₂) ₂) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃
Y	B	F	H	J	I
Pb	Pb(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Pb(OH) ₂	CsPbI ₃	PbS	Pb[(CS(NH ₂) ₂) ₆](ClO ₄) ₂

2. Уравнения реакций:



·Хромат свинца растворяется далеко не во всех кислотах, поэтому реакцию растворения данного соединения **нельзя** написать, например, с серной или соляной кислотами.



3. Крокоит (др.-греч. кро́κος — шафран), красная хромовая руда — хромат свинца (**PbCrO₄**) островного строения. В 1763 году впервые описан М. В. Ломоносовым как красная руда на свинец.

Крокоисом (впоследствии крокоит) из-за сходства по цвету с шафраном (оранжевой пряностью, получаемой из рылец цветка крокуса) назван французским минералогом Ф. Боданом в 1832 году.

Литература:

1. Prior T.J., Kift R.L.: Pseudosymmetry in Cr(urea)₄(H₂O)₂·3NO₃. Journal of Chemical Crystallography 41 (2011) 1616-1623. doi:10.1007/s10870-011-0149-9
2. Goldberg I., Herbst F.H.: Thiourea Coordination Complexes of Pb(II) Salts. I. Octahedral Coordination in Triclinic Hexakis(thiourea)lead(II) Perchlorate. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 28 (1972) 400-405. doi.org:10.1107/S056774087200247X

3. Trots, D. M., & Myagkota, S. V. (2008). High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69(10), 2520–2526. doi:10.1016/j.jpcs.2008.05.007

Система оценивания:

1.	Вещества А - Ж по 1 баллу	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1 - 9 по 1 баллу	9 балла
3.	Указание формулы минерала - 1 балл	1 балл
		ИТОГО: 20 баллов