

Задача 9-4

Дальтони́ды и бертолли́ды

Совершенно ясно что в равновесных системах дискретность и непрерывность взаимно сочетаются и существуют друг рядом с другом.

Н.С. Курнаков, «Соединение и химический индивид», 1914 г.

В 1914 Николай Семенович Курнаков показал, что некоторые твердые растворы могут обладать всеми свойствами индивидуального соединения, но не отвечают постоянному составу. Соединения, состав которых постоянен, он назвал **дальтонидами**, а соединения, НЕ отвечающие постоянному составу – **бертоллидами**.

В 1823 году Вёлер прокаливал вольфрамат натрия с триоксидом вольфрама в токе водорода, в зависимости от соотношения реагентов получая вещества состава Na_xWO_3 с разными значениями x .

1. Определите x для одного из таких веществ, если в нём $\omega(\text{Na}) = 2.89\%$. Составьте уравнение реакции его получения Вёлером (*р-ция 1*).

Бинарное соединение A^* в учебных пособиях часто ошибочно считается дальтонидом, при этом ему приписывается формула A . A^* может быть получено разложением соли B в инертной атмосфере (*р-ция 2*), при этом окончательный состав A^* может зависеть как от температуры, так и от остаточного давления газа X . При растворении образца A^* в разбавленной кислоте Y получен раствор двух солей B и Г в мольном соотношении 1 : 7 (*р-ция 3*). Соль Г выпадает из водного раствора в виде кристаллогидрата Д , медленное нагревание которого в интервале 600-1000°C на воздухе приводит к отгонке конденсата, содержащего кислоту Y , и красному твердому продукту Е (*р-ция 4*). В других условиях реакция A^* с Y приводит к образованию раствора соли B (*р-ция 5*) и сопровождается выделением газа.

Информация о массовой доле катиона металла в солях:

	Б	В	Г
$\omega(\text{катион})$	41.2%	28.0%	36.8%

2. Определите зашифрованные в условии вещества $\text{A} - \text{Е}$, X , Y , решение обоснуйте. Для A^* используйте молекулярную формулу, содержащую один атом неметалла, а нестехиометрическое содержание металла в формуле выразите индексом в виде десятичной дроби. Запишите уравнения реакций 2 – 5.

Рассмотрим A^* как твердый раствор двух дальтонидов – A и Ж .

3. Определите массовые доли этих дальтонидов в бертоллиде A^* .

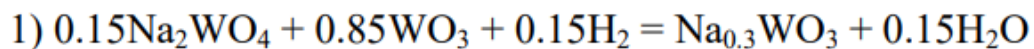
Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.)

1. Выразим молярную массу Na_xWO_3 и массовую долю натрия в нём:

$$M(\text{Na}_x\text{WO}_3) = 23 \cdot x + 184 + 3 \cdot 16 = 23x + 232 ;$$

$$\omega(\text{Na})/100\% = 23x/(23x + 232) = 0.0289, \text{ откуда } \underline{x = 0.3}.$$

Реакция, осуществленная Вёлером:



Допустима запись уравнения с коэффициентами кратными приведенным.

2. По условию растворение A^* в кислоте сопровождается только образованием двух солей, можно предположить, что в составе бинарного A^* содержится металл в двух различных степенях окисления, тогда при растворении в кислоте образуются соли **В** и **Г** состоящие из аниона кислоты **У** и металла в соответствующих степенях окисления.

Пусть $\text{В} = \text{MZ}_m$, $\text{Г} = \text{MZ}_n$, причем $m > n$ судя по тому что массовая доля **М** в **Г** больше. Выразим массовые доли **М** в составе солей:

$$\omega(\text{В})/100\% = M(\text{М})/(M(\text{М}) + m \cdot M(\text{Z})), \text{ откуда}$$

$$m \cdot M(\text{Z}) = M(\text{М}) \cdot (100\% / \omega(\text{В}) - 1) = 2.571 \cdot M(\text{М}),$$

аналогично для **Г**:

$$n \cdot M(\text{Z}) = M(\text{М}) \cdot (100\% / \omega(\text{Г}) - 1) = 1.717 \cdot M(\text{М}).$$

Откуда $m/n = 1.5$. Либо **М** проявляет степени окисления +3 в **В** и +2 в **Г**, либо +6 в **В** и +4 в **Г**. Предпочтительнее выглядит первый вариант, поскольку соединения металлов в высоких степенях окисления не склонны растворяться в кислотах. Достаточно взглянуть в таблицу растворимости, чтобы очертить круг металлов, проявляющих устойчивые степени окисления +2 и +3 в растворимых солях – это железо и хром. Упоминание **А** в школьных пособиях ограничивает рассмотрение V, Mn, Ni, Co, для которых степени окисления +2 и +3 также характерны, но либо соединения не изучают в школе (V), либо имеются сомнения в устойчивости водного раствора, содержащего M^{3+} (Mn, Ni, Co).

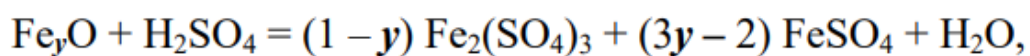
Для хрома $M(\text{Z}) = 0.857 \cdot M(\text{Cr}) = 44.56$ г/моль для одновалентного аниона,

89 г/моль для двухвалентного и 133.7 г/моль для трехвалентного.

Для железа $M(\mathbf{Z}) = 0.857 \cdot M(\text{Fe}) = 48$ г/моль для одновалентного аниона, **96 г/моль** для двухвалентного и 144 г/моль для трехвалентного.

Среди анионов распространенных кислот подходит сульфат-анион, $\mathbf{Y} = \text{H}_2\text{SO}_4$. Следовательно соли **В** и **Г** это $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , соответственно. Выйти на эти формулы можно, вспомнив что один из оксидов железа красного цвета, а старинный способ получения серной кислоты – прокаливание купоросов. В этом случае достаточно будет подтвердить свой выбор по массовой доле металла в соли.

При растворении \mathbf{A}^* в кислоте \mathbf{Y} других веществ кроме солей **В** и **Г** не указано, следовательно \mathbf{A}^* оксид железа, содержащий одновременно Fe^{+2} и Fe^{+3} . По условию формульная единица \mathbf{A}^* содержит лишь один атом кислорода, в таком случае $\mathbf{A}^* = \text{Fe}_y\text{O}$. Составим уравнение его растворения в кислоте:



по условию $(3y - 2)/(1 - y) = 7$, откуда $y = 0.9$.

Формула нестехиометрического оксида $\mathbf{A}^* = \text{Fe}_{0.9}\text{O}$, значит $\mathbf{A} = \text{FeO}$. Соль **Б** в таком случае содержит двухвалентное железо, а ее кислородсодержащий анион разлагается при нагревании с выделением летучего газа (либо других веществ, не загрязняющих твердый целевой продукт).

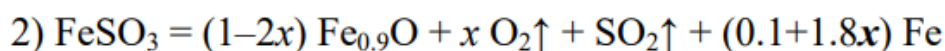
$$\omega(\text{Fe})/100\% = 56k/(56k + 2 \cdot M(\mathbf{Z})) = 0.412,$$

для соли $\text{Fe}_k\mathbf{Z}_2$. Для k -валентного аниона \mathbf{Z} получим $M(\mathbf{Z}) = 40k$, откуда при $k = 2$ подходит сульфит-ион, таким образом $\mathbf{B} = \text{FeSO}_3$. Разложение соли **Б** при 475°C сопровождается выделением не только SO_2 , но и кислорода, поскольку происходит повышение степени окисления железа при образовании \mathbf{A}^* . По этой причине имеет место зависимость состава \mathbf{A}^* от давления $\mathbf{X} = \text{O}_2$. Кристаллогидрат железного купороса имеет состав $\mathbf{D} = \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и

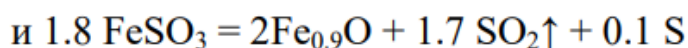
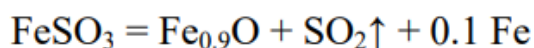
доступен из отходов металлообработки, а при его разложении получают красящий пигмент $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Е}$. Fe_2O_3 также выступает в роли катализатора окисления SO_2 до SO_3 и способствует появлению серной кислоты среди продуктов разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на воздухе.

А	А*	Б	В	Г	Д	Е	Х	У
FeO	$\text{Fe}_{0.9}\text{O}$	FeSO_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	O_2/SO_2	H_2SO_4

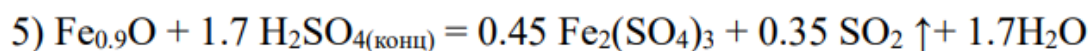
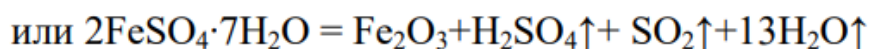
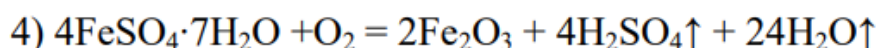
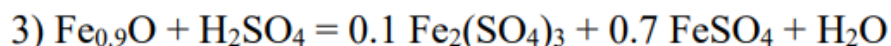
Уравнения реакций:



Уравнение записанное в таком виде трудно ожидать от школьников, поэтому в качестве правильного ответа можно засчитывать:



в этом случае в качестве газа **Х** за верный ответ можно считать **Х = SO₂**



Верными считать уравнения с участием $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$, в которых коэффициенты будут кратны приведенным.

3. Не указанный в условии оксид железа стехиометрического состава это $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_{0.75}\text{O}$, пусть на 1 моль FeO в твердом растворе $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ приходится **b** моль $\text{Fe}_{0.75}\text{O}$. Индекс железа в смеси составит $(1 + 0.75b)/(1 + b) = 0.9$, откуда **b = 2/3** моль $\text{Fe}_{0.75}\text{O}$. Выразим его массовую долю FeO в **А***:

$$\omega(\text{FeO}) = M(\text{FeO}) \cdot 1 \cdot 100\% / (M(\text{FeO}) \cdot 1 + M(\text{Fe}_{0.75}\text{O}) \cdot b) = \underline{\underline{65.06\%}},$$

$$\text{значит } \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 100\% - \omega(\text{FeO}) = \underline{\underline{34.94\%}}.$$

Система оценивания:

1	Значение $x = 0.3$ – 1 балл уравнение реакции получения – 1 балл	2 балла
2	Вещества А, Б, В, Г, Д, Е, Х, У по 1 баллу Уравнения реакций 2 – 5 по 1 баллу	12 баллов
3	Массовая доля $\text{FeO} \approx 65\%$ либо $\text{Fe}_{0.75}\text{O} / \text{Fe}_3\text{O}_4 \approx 35\%$ в А*	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		