

## Олимпиада по неорганической химии “ИНХ – 2007”

### Задача 1. (18 баллов).

Одним из лабораторных способов получения вещества **A** является следующий. Фосфор массой 100г реагирует в сероуглероде со 175г иода. Получаемый после отгонки растворителя красный продукт обрабатывают минимальным количеством воды. Возгоняющийся при этом **A** конденсируется на стенках прибора в виде толстых белых корок, а в приборе остается другой продукт реакции.

Соединение **A** неустойчиво и при 62 °С полностью разлагается с образованием газов **B** (вредного) и **B** (очень вредного). Аналогично распадается **A** и при действии воды, что обычно используют с целью получения чистого газа **B**.

Кроме **B** есть еще одно соединение (**Г**) с тем же качественным составом. Оно может быть выделено из газовой смеси, получаемой действием воды на фосфид кальция, содержащий 43,66% фосфора. Этот фосфид, содержащий в своей структуре дискретные дифосфид-ионы, образуется при взаимодействии газа **B** с кальцием, растворенным в жидком аммиаке; при 600 °С он превращается в фосфид стехиометрического состава.

- 1) Установите состав и названия соединений **A**, **B**, **B** и **Г**.
- 2) Составьте уравнение реакции фосфора с иодом и водой, в результате которой образуется **A**. Учтите, что количества реагентов, приведенные в методике, отвечают стехиометрии. Какой еще продукт образуется при этом? Как он впоследствии разлагается?
- 3) Какого отношение газа **B** к воде? Какова реакция среды получаемого при этом раствора?
- 4) Какие изменения в геометрическом строении претерпевает молекула **B**, превращаясь в **A**?
- 5) Водород, получаемый при действии цинка на кислоту, нередко содержит в качестве примеси газ **B**. Как очистить водород от этой примеси?

### Задача 2. (10 баллов).

В таблице приведены экспериментальные значения давления насыщенного пара и его плотности над жидкостью при различных температурах.

T, °С	0	20	40	60	80	100
P, мм рт.ст.	363,8	773,2	1516	2778	4801	7891
ρ, г/л	2,015	3,170	4,976	7,645	11,44	16,64

Значения относительной плотности при различной температуре в газовой фазе для данного вещества приведены в следующей таблице:

T, °С	26,4	29,2	33,1	39,2	47,3	88,1
P, мм рт.ст.	745	750	750	743	745	741
D <sub>воздх</sub>	1,773	1,578	1,321	1,002	0,823	0,713

- 1) Исходя из имеющихся данных, определите о каком веществе идет речь.
- 2) Попробуйте определить состав и строение этого вещества в газовой фазе.
- 3) Приведите примеры химических свойств этого соединения (уравнения реакций взаимодействия с представителями разных классов соединений: простых веществ, оксидов, солей, гидроксидов, кислот).

### Задача 3. (18 баллов).

«Соединения или растворы натрия в ртути, или амальгамы (сортушки) натрия, даже при 2 ч. натрия на 100 ч. ртути представляют уже тела твердые. Только самые бедные натрием амальгамы жидки... Из Na и Hg легко образуются сплавы, имеющие кристаллическое сложение и определенный атомный состав. Между ними выдается сплав состава NaHg<sup>2</sup>, плавящийся при +346°, хотя и содержит Na и Hg, плавящиеся гораздо ниже, при 97° и -39°; состава Na<sup>2</sup>Hg (или Na<sup>5</sup>Hg<sup>2</sup>), кристаллизующийся в шестисторонних таблицах, плавящийся около 105°; состава NaHg, плавящийся около 209°, и NaHg<sup>5</sup>, плавящийся около 149°, откуда видно, что все эти сплавы трудноплавче своих составных начал, что само по себе уже ясно указывает на то, что здесь, как и при многих иных сплавах металлов, происходят новые химические соединения, тем более, что малая прибавка Hg к Na (примерно до образования сплава с 40% Hg) понижает температуру плавления натрия, как прибавка соли к воде понижает ее температуру замерзания. Сплав 100г Na с 16,7г Hg плавиться ниже, чем Na, на 8°,80, с 147г Hg на 73°,0 (т.е. при 23°,4), т.е. на каждый грамм Hg понижение (депрессия) = 0°,497». (Д.И. Менделеев, «Основы химии», т.2, с.18-19, М., 1947)

- 1) «Криоскопическая константа K (молекулярное понижение температуры замерзания) растворителя представляет собой понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моль недиссоциирующего вещества в 1000г растворителя, при условии образования идеального раствора. Величина K может быть определена экспериментально или вычислена из теплоты плавления *l* растворителя по формуле:  $K = RT^2/1000l$ , где T – абсолютная температура плавления чистого растворителя, R – газовая постоянная.» («Справочник химика», т.3, с.485, М., 1965).  
Рассчитайте криоскопическую константу (K), исходя из значения «депрессии», приведенного Д.И. Менделеевым, и сравните ее с теоретическим значением, соответствующим современным данным, если:  
Na  $T_{пл.} = 370,96$  К  $\Delta H_{пл.} = 2,64$  кДж/моль; Hg  $T_{пл.} = 234,28$  К  $\Delta H_{пл.} = 2,331$  кДж/моль
- 2) Проверьте утверждение Д.И. Менделеева: «Только самые бедные натрием амальгамы жидки...».

Будут ли «жидки» богатые натрием амальгамы, если минимальная температура плавления амальгам в области богатой натрием соответствует составу 85,2% моль натрия (оцените температуру плавления).

- 3) Для области «бедной» натрием оцените состав, соответствующий минимальной температуре плавления (-48 °С).
- 4) Амальгаму, содержащую 2% (массовых) натрия охлаждали от 100 °С до 0 °С. Часть амальгамы закристаллизовалась. Что находится в твердом виде?
- 5) Определите массовую долю вещества в растворе, полученном при обработке водой 30% (моль) амальгамы натрия (взятых в равных весовых соотношениях).

**Задача 4.** (17 баллов).

В таблице приведены свойства двух рядов соединений элемента X.

	B <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub>	-166	-52	-68	-71	-52	-49,8	-51,8	-66,2	-
T <sub>кип.</sub>	-88	28 <sub>разл.</sub>	69,5	75	84	?	-2,8	-20,3	-37 <sub>свб.</sub>
μ, Д	0	2,12	...	?	0	-	-	-	0
%, X	94,8	65,4	49,9	40,3	33,8	36,6	40,0	44,0	48,9

- 1) Установите состав соединений.
- 2) Приведите строение (трехмерное) для B<sub>2</sub> и C<sub>4</sub>.
- 3) Заполните пропуски (?) в таблице (считайте строение всех молекул идеальным).
- 4) Напишите уравнения реакций взаимодействия:
  - а. B<sub>1</sub> с водой;
  - б. A с NaOH.
- 5) Сравните качественно (больше-меньше) углы B<sub>3</sub> с B<sub>4</sub> (поясните).

**Задача 5.** (19 баллов).

Элемент X образует кислоту Z – бесцветное гигроскопичное кристаллическое вещество, плавящееся при 130 °С, хорошо растворимое в воде и содержащее 55,7% элемента X.

Многолетние попытки получить ангидрид этой кислоты были безуспешны. Однако, в 1961г. стажер из Индии Г. Мишра, работавший в то время на химическом факультете Лестерского университета под руководством известного английского химика М.С.Р. Саймонса, сумел решить эту задачу. При действии на кислоту Z 65%-ного олеума образовалось твердое оранжевое очень реакционноспособное вещество Y, которое после тщательного промывания жидким SO<sub>3</sub> в инертной атмосфере и удаления остатков серного ангидрида в вакууме содержало по результатам анализа ~69% элемента X. В одном из опытов для точного определения количества Y к его водному раствору добавили небольшой избыток (5,00 мл 0,442М раствора) арсенита натрия, после чего непрореагировавший арсенит оттитровали раствором иода в KI: на титрование пошло 21,2 мл 0,0250М раствора иода.

- 1) Определите элемент X и оранжевое вещество Y.
- 2) Определите кислоту Z и напишите уравнения реакции получения Y из Z.
- 3) Напишите уравнения реакций, на которых основано количественное определение состава.
- 4) Почему для титрования используют раствор иода в KI?
- 5) Напишите уравнения реакций получения Z исходя из X.

**Задача 6.** (18 баллов).

Кипячение черного порошка A с 50% азотной кислотой приводит к образованию смеси газообразных продуктов и бледно-желтого кристаллического вещества B, которое хорошо растворяется в воде и этаноле, причем водный раствор его имеет кислую реакцию.

При сжигании 1,000г B в кислороде образовалось только 785,8 мл газа B с плотностью 1,964 г/л (все данные приведены при н.у.) и 0,1579 г прозрачной бесцветной жидкости Г, хорошо растворимой в спирте, активно реагирующей с хлоридом фосфора (III).

Нагревание B до плавления ведет к выделению газа B с потерей 25,7% массы B и образованию твердого вещества Д, содержащего 47,22% углерода и 2,36% водорода. При сплавлении Д, полученного из 3,42 г B, с гидроксидом натрия образуется 0,87 мл жидкости E (плотность 0,894 г/мл), которая не растворима в воде, не реагирует с бромной водой, но выделяет газ Z при действии брома в присутствии железа. Сжигание полученного количества E в кислороде приводит к образованию 1,344 литра B и 0,54 г Г. Соединение B с избытком ацетилхлорида дает соединение Ж, не образующее при сгорании в кислороде жидкости Г.

Известно, что черный порошок A электропроводен и нерастворим в жидкости E.

- 1) Определите соединения A-Z.
- 2) Запишите схемы упомянутых в задаче реакций.
- 3) Как можно получить вещество B, исходя из E?
- 4) Известно еще одно вещество (X), имеющее те же химические свойства, которые описаны в условиях задачи, отличающееся от A тем, что оно не проводит электрический ток и растворяется в жидкости E. Назовите это вещество.

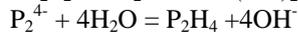
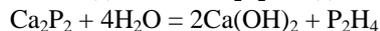
## Решения задач олимпиады по неорганической химии “ИНХ – 2007”

### Задача 1.

1) а) Речь вероятно идет о водородных соединениях фосфора. Состав дифосфида кальция:

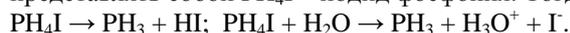
$$\text{Ca} : \text{P} = 56.34/40 : 43.66 = 1.41 : 1.41 = 1 : 1, \text{CaP или Ca}_2\text{P}_2.$$

Взаимодействие  $\text{Ca}_2\text{P}_2$  с водой:



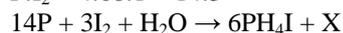
Следовательно, **Г** –  $\text{P}_2\text{H}_4$ , **В** –  $\text{PH}_3$ .

б) Соединение **А**, получаемое из фосфора и иода и распадающегося с выделением фосфина, может представлять собой  $\text{PH}_4\text{I}$  – иодид фосфония. Тогда **Б** =  $\text{HI}$ :



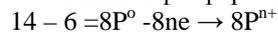
2)  $v(\text{P}) = 100/31 = 3.226$  моль;  $v(\text{I}_2) = 175/254 = 0.689$  моль;

$$\text{P}:\text{I}_2 = 4.68:1 = 14:3$$



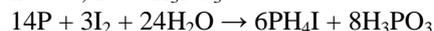
(поскольку один иодид-ион связан с одним атомом  $\text{P}^{3-}$ , нижнюю строку домножаем на 6).

Оставшийся фосфор – восстановитель:



$$8n = 24$$

$$n = +3, \text{ т.е. } 8\text{H}_3\text{PO}_3.$$



При нагревании фосфористая кислота разлагается:

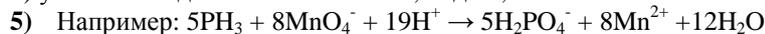


3)  $\text{PH}_3$  мало растворим в воде (0,26 объема на 1 объем воды), химически с ней не взаимодействует,  $\text{pH} = 7$ .



а) тригональная пирамида ( $\angle \text{HPH} = 93^\circ$ ) → тетраэдр ( $\angle \text{HPH} = 109^\circ$ )

б) увеличение длины связи  $\text{PH}$  от 1,41 до 1,45 Å.



### Задача 2.

1) Из приведенных данных плотностей газов можно рассчитать массу 22,4 л (при н.у.) – усредненную молярную массу:

T, °C	0	20	40	60	80	100
P, мм рт.ст.	363,8	773,2	1516	2778	4801	7891
$\rho$ , г/л	2,015	3,170	4,976	7,645	11,44	16,64
M	94,3	74,9	64	57,1	52,5	49,04

T, °C	26,4	29,2	33,1	39,2	47,3	88,1
P, мм рт.ст.	745	750	750	743	745	741
$D_{\text{воздух}}$	1,773	1,578	1,321	1,002	0,823	0,713
M	50,40	45,16	37,80	28,41	23,40	20,16

Т.о. молярная масса изменяется в широких пределах (94,3 – 20,16), увеличивается при повышении давления и понижении температуры: в газовой фазе вещество существует в разных формах. Молярная масса мономерной формы < 20,16, а полимерной > 94,3 (соотношение этих форм отличается более чем в четыре раза).

Из данных первой таблицы следует, что температура кипения данного вещества немного меньше 20 °C (температуру кипения можно получить из линейной зависимости  $\lg P - 1/T$  или  $\lg P - \lg T$ ;  $t_{\text{кип.}} = 19,5^\circ\text{C}$ ), т.е. стандартное состояние для данного вещества – газ. Газообразных веществ с молекулярной массой  $\leq 20$  не так уж и много:  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ . По параметрам межмолекулярного взаимодействия, возможности полимеризации в газовой фазе подходит только  $\text{HF}$ .

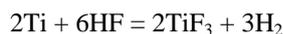
2) Максимальное значение молекулярной массы в 4,7 раза превышает рассчитанное для  $\text{HF}$ . В газовой фазе существует равновесие:



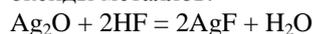
Учитывая, что угол  $\text{H-F} \cdots \text{H}$  равен  $180^\circ$ , наиболее вероятно форма гексамера:  $(\text{HF})_6$ , имеющая циклическую структуру (форма кресла или вынны). Мономер  $\text{HF}$  – двухатомная

3) Реакции взаимодействия с представителями разных классов:

с металлами (в водных растворах):



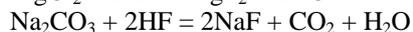
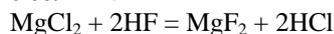
оксиды металлов:



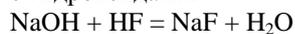
оксиды неметаллов:



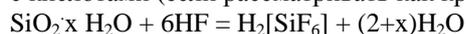
с солями:



с гидроксидами:



с кислотами (если рассматривать как кремниевую кислоту  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ):



### Задача 3.

1) Криоскопическая константа по данным Менделеева:

в 1000г натрия растворяется 1470г (7,328 моль) ртути.

$$K = 73 : 7,328 = 9,96$$

Теоретическое значение по современным данным:

$$l = 2640 : 22,99 = 114,83 \text{ (Дж/г Na)}$$

$$K = RT^2/1000 l = 8,31(370,96)^2/1000 \cdot 114,83 = 9,959$$

Правда, если бы Д.И. Менделеев для расчетов использовал первое значение понижения температуры, то значение K составило бы 10,57, что весьма значительно отличается от рассчитанного значения.

2. Температуру плавления 85,2%-ной амальгамы можно оценить, используя криоскопическую константу (K). Моляльность эвтектического сплава (число моль ртути в 1000 г натрия) составляет

$$\frac{0,148 \cdot 1000}{0,852 \cdot 22,99} = 7,556$$

Понижение температуры кристаллизации для этого сплава равно  $7,556 K = 7,556 \cdot 9,959 = 75,25$  (°). Температура кристаллизации будет равна  $97,78 - 75,25 = 22,53$  (°C), т.е. амальгамы богатые натрием будут твердыми. (Экспериментальное значение температуры плавления эвтектики составляет  $21,4$  °C).

3. Оценку состава эвтектики натрия в ртути можно провести исходя из теоретического значения криоскопической константы

$$K = \frac{8,31 \cdot (234,28)^2}{1000 \cdot 11,62} = 39,24 \quad (l = \frac{23331}{200,59} = 11,62).$$

Моляльность натрия в ртути для данной эвтектики составляет:

$$\frac{\Delta T}{K} = \frac{9,1}{39,25} = 0,23 \text{ (моль Na на 1000 г Hg)}.$$

Состав эвтектики:  $\frac{0,23 \cdot 22,99}{1000 + 0,23 \cdot 22,99} = 0,0053$  или 0,53% (масс.); или

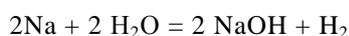
$$\frac{0,23}{0,23 + \frac{1000}{200,59}} = 0,044 \text{ или 4,4% (моль). Экспериментальное значение}$$

ние состава эвтектики 2,8 % моль Na.

4. Амальгама, содержащая 2 вес.% Na, соответствует следующему мольному соотношению:

Na 2 : 22,99 = 0,08699 ; Hg 98 : 200,59 = 0,4886; Na 0,08699 : (0,08699 + 0,4886) = 0,1511 или 15,11% (моль) Hg 0,4886 : (0,08699 + 0,4886) = 0,8489 или 84,89% (моль) Соотношение Hg : Na = 84,89 : 15,11 = 5,6 : 1. Соотношение превышает максимальный состав соединений ртуть—натрий NaHg<sub>5</sub> При кристаллизации расплава такого состава будет кристаллизоваться NaHg<sub>5</sub>, а жидкая фаза будет обогащаться ртутью.

5. Пусть было взято 100 г амальгамы и 100 г воды. Пересчитаем мольные проценты в весовые.  $w(\text{Na}) = 22,99 \cdot 0,3 / (22,99 \cdot 0,3 + 200,59 \cdot 0,7) = 0,0468$  или 4.68% Na.



Масса образовавшегося гидроксида натрия равна  $4,68 \cdot 80 : 46 = 8,15(\text{г})$ .

Масса выделившегося водорода равна  $4,68 \cdot 2 : 46 = 0,2 (\text{г})$ . Масса образовавшегося раствора равна  $100 / 4,68 - 0,2 = 104,48 (\text{г})$   $w(\text{NaOH}) = 8,15 : 104,48 = 0,078$  или 7,8%.

#### Задача 4.

1. Из приведенных в таблице данных следует, что зашифрованные соединения обладают довольно низкими температурами плавления и кипения. Соединения B<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> являются газами, а соединения B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, A — жидкостями. Можно предположить, что большинство соединений этих рядов имеют молекулярное строение. Самые низкие параметры межмолекулярного взаимодействия и самое значительное содержание X (94,8%) соответствует соединению B<sub>4</sub>. Можно предположить, что B<sub>4</sub> — соединение X с водородом (гидрид) состава XH<sub>n</sub>. Тогда для n=1 A(X) = 18,2; n=2 A(X) = 36,5; n=3 A(X) = 54,6; n=4 A(X) = 72,9 — Ge. Наиболее вероятно, что это соединения германия. Тогда  $M(\text{B}_3) = 72,59 \cdot 100 / 65,4 = 111$ ;  $111 - 72,59 = 38,4$  : в состав этого соединения кроме германия и трех атомов водорода может входить и атом хлора - GeH<sub>3</sub>Cl. Аналогичным образом можно определить, что: B<sub>3</sub> - GeH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; B<sub>2</sub> - GeHCl<sub>3</sub>; A - GeCl<sub>4</sub>.

Однотипное изменение содержания германия от A до C<sub>4</sub> свидетельствует о поатомном замещении хлора другим типом атомов. Расчет для C<sub>4</sub> GeY<sub>4</sub> дает Y = F. Тогда:

	GeH <sub>4</sub>	GeH <sub>3</sub> Cl	GeH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GeHCl <sub>3</sub>	GeCl <sub>4</sub>	GeFCl <sub>3</sub>	GeF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GeFCl <sub>3</sub>	GeF <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub>	-166	-52	-68	-71	-52	-49,8	-51,8	-66,5	—
T <sub>кип.</sub>	-88	28 <sub>раств.</sub>	69,5	75	84	37,5	2,9	-20,8	-37 <sub>с.б.</sub>
п. Д.	0	2,12	—	2,21	0	—	—	—	0
% X	94,8	65,4	49,9	40,3	35,8	36,6	40,0	44,0	48,9

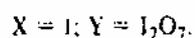
2.  $B_2$  и  $C_4$  — практически правильные тетраэдры.
3. Дипольный момент  $GeHCl_3$  должен быть практически равным  $GeH_3Cl$  по следующим соображениям. Расположим ось  $z$  по связи  $Ge-Cl$  (в  $GeH_3Cl$ ). Ее дипольный момент  $a$ , дипольный момент  $Ge-H$  —  $b$ .  
Суммарный:  $a + 3 \cdot \cos(90 - (180 - 109,5)) \cdot b = a + 3 \cdot 1/3 \cdot b$ , для  $GeHCl_3$ :  
 $b + 3 \cdot 1/3 \cdot a$ .
- В ряду хлорофторидов германия интерполяцией соседних значений можно оценить значение температуры кипения для  $GeFCl_3$  :  
 $(84 + (-2,8))/2 = 40,6$ , что близко к экспериментальному значению.
4.  $GeHCl_3 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 3HCl \uparrow$ ,  
 $GeCl_4 + 4NaOH = GeO_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl$ ,  
 $GeO_2 \cdot 2H_2O + 2NaOH \approx Na_2[Ge(OH)_6]$ .
5. Угол  $HGeCl$  меньше, чем  $HGeH$ , но не намного, этим и оправдано применение идеальных моделей в предыдущих вопросах.

*Задача 5. (автор И.А. Лесенко)*

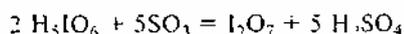
1. При действии серного ангидрида, содержащегося в олеуме, наиболее вероятно образуется ангидрид кислоты — оксид неизвестного элемента. По составу оксида (хотя и приближительному) можно попытаться определить о каком элементе может идти речь.

Ст. ок. X	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(X)$	17,8	35,6	53,4	71,2	89	106,8	124,6	142,5
X	—	Cl	Cr-Fe	Ge	Nb	—	I	—

Для хлора нехарактерна степень окисления +2 (и отсутствуют многоосновные кислоты), Fe, Mn, Cr не образуют растворимых кислот в степени окисления +3; гидратированный оксид германия (германиевая кислота) в воде нерастворим, также как и гидратированный оксид ниобия. Т.о. неизвестный элемент — иод, который образует (+7) многоосновную кислоту  $H_5IO_6$ , хорошо растворимую в воде. Содержание иода в кислоте хорошо согласуется с приведенным значением. Тогда:



2.  $Z = \text{H}_5\text{IO}_6$ . Уравнение реакции взаимодействия с оксидом:



3.  $\text{I}_2\text{O}_7 + 8\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + 8 \text{Na}_3\text{AsO}_4$  или  
 $2 \text{H}_5\text{IO}_6 + 8 \text{Na}_3\text{AsO}_3 = 2 \text{HI} + 8 \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

4. Иод малорастворим в воде, иодид калия добавляется для повышения растворимости в водных растворах в форме полииодид ионов:



5. Приведенные экспериментальные значения результатов титрования позволяют определить количество  $X$ , используя только молярные соотношения. Пусть количество  $X$  было  $x$  (моль), тогда на восстановление потребовалось  $8x$  (моль) арсенита. Для титрования было использовано (с избытком)  $0,442 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 2,21 \cdot 10^{-3}$  (моль) арсенита, т.е. осталось непрореагировавшего  $(2,21 \cdot 10^{-3} - 8x)$  моль арсенита, на титрование которого требуется столько же моль иода. На титрование избытка арсенита было израсходовано  $2,21 \cdot 10^{-3} \cdot 0,025 = 0,53 \cdot 10^{-3}$  моль иода; из уравнения  $2,21 \cdot 10^{-3} - 8x = 0,53 \cdot 10^{-3}$  получаем  $8x = 1,68 \cdot 10^{-3}$ ,  $x = 0,21 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{I}_2\text{O}_7$  навеска для титрования  $0,210 \cdot 10^{-3} \cdot 366 = 0,0769$  г, или 76,9 мг  $\text{I}_2\text{O}_7$ .

6.  $\text{I}_2 + 7 \text{Cl}_2 + 18 \text{NaOH} = 2 \text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + 14 \text{NaCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + 3 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{IO}_5 + 2 \text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 $4 \text{Ag}_3\text{IO}_5 + 6 \text{Cl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_5\text{IO}_6 + 12 \text{AgCl} \downarrow + 3 \text{O}_2 \uparrow$

Для получения иодной кислоты из простого вещества необходимо синтезировать периодат (соль иодной кислоты). Высокая окислительная способность соединений иода в с.о. +7 обуславливает проводить окисление в щелочной среде с использованием наиболее сильных окислителей (гипохлорит или хлор, можно использовать персульфат). Периодат натрия  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_4$  малорастворим в воде и позволяет легко отделить целевой продукт. Использование серебряной соли (периодата серебра) дает возможность выделить иодную кислоту из соли в раствор достаточно высокой концентрации. Упаривание полученного раствора с последующей кристаллизацией кислоты приводит к получению кристаллической  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

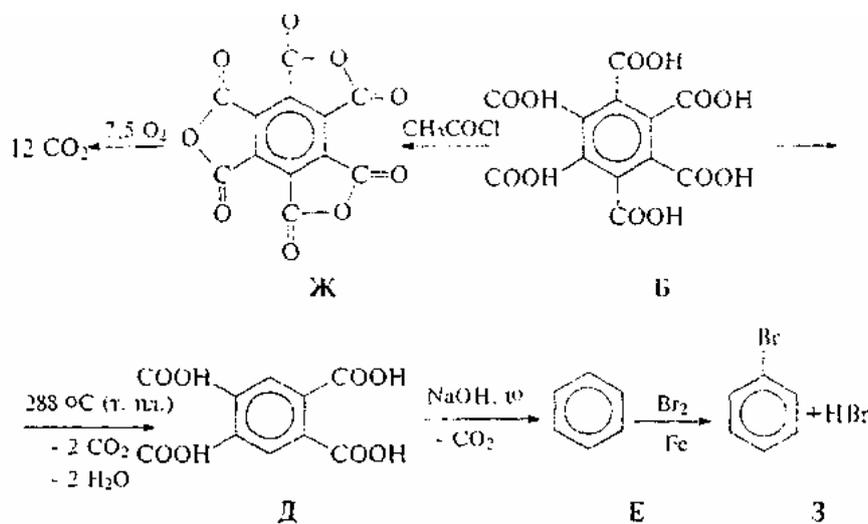
Другим путем перевода соли (перiodата калия) в иодную кислоту может быть ионный обмен: горячий раствор  $KIO_4$  пропускают через катионообменную смолу в H-форме. Получается водный раствор иодной кислоты, хотя и более низкой концентрации, чем в первом случае. Дальнейшее концентрирование раствора (при упаривании) и кристаллизация аналогична предыдущему способу.

#### Задача 6.

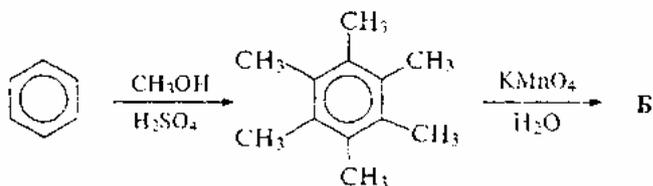
1. Газ В, образующийся при сжигании Б, имеет  $M_B = 1,964 \cdot 22,4 = 44$  (г/моль) и представляет диоксид углерода  $CO_2$ , а жидкость Г – воду реагирующую с  $PCl_5$ . Вещество Б является органической кислотой (кислая реакция), ее нагревание сопровождается потерей  $CO_2$  и образованием новой кислоты Д, сплавление которой с гидроксидом натрия дает углеводород Е (следует из расчетов по описанию сгорания Е). Исходя из данных элементного анализа Б, Д и Е, мольное соотношение  $C:H:O = 2:1:2$  (Б),  $C:H:O = 5:3:4$  (Д) и  $C:H = 1:1$  (Е).

Химические свойства Е позволяют сделать вывод, что это – бензол  $C_6H_6$ . Тогда Б –  $C_6H_6(CO_2)_6$  – бензолгексакарбоновая (меллитовая) кислота, а Д –  $C_6H_6(CO_2)_4$  – бензолтетракарбоновая (пиромелантовая) кислота. При действии хлористого ацетила меллитовая кислота превращается в полный (циклический) ангидрид Ж –  $C_{12}O_9$ , не дающий при сжигании воды.

Меллитовая кислота может быть получена окислением поликонденсированных ароматических систем, лежащих в основе аллотропного видоизменения углерода – графита (А). Описание свойств А (окраска, электропроводность, растворимость, химические свойства) соответствует сделанному выводу. Исходя из физических свойств (внешний вид, неэлектропроводность, растворимость), можно предположить, что Х – фуллерен.



Меллитовая кислота может быть также получена из бензола алкилированием и последующим окислением гексаметилбензола по схеме:



Не рекомендуется получать меллитовую кислоту алкилированием метилхлоридом в присутствии хлористого алюминия, т.к. этот процесс может привести к образованию углеводорода Деринга.