

Задача 5 (автор В. Е. Шварцман).

1. Поглотитель с ангидроном количественно поглощает пары воды, а с аскаритом - CO_2 . В области температур до 200°C (дериватограф) обычно удаляется вода, а при температуре выше 800°C разлагаются карбонаты металлов. Пересчитаем изменение веса во всех случаях на одну исходную навеску, например, $m = 12$ мг.

Интервал т-ры	20 - 250°C	20- 530°C	20- 800°C	твердый остаток
Реальная потеря веса, мг	41	83	149	84
Потеря веса на 12 мг навески	2,112	2,163	3,399	4,326
Масса воды, поглощенная ангидроном, мг	2,090			
Масса CO_2 , поглощенная аскаритом, мг			6,813	
Твердый остаток, мг				4,335

Потеря веса при температурах до 200°C и масса воды, поглощенная ангидроном практически совпадают и составляют в среднем $(2,090+2,112)/2 = 2,10$ (мг) или $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль.

Масса твердого остатка в обоих случаях практически одинакова и составляет в среднем 4,331 мг. Если принять, что потеря веса при температурах выше 530°C связана с выделением CO_2 , то окажется, что CO_2 выделяется практически вдвое меньше, чем при микроанализе: 3,399 мг и 6,813 мг, соответственно, $7,72 \cdot 10^{-5}$ и $1,54 \cdot 10^{-4}$ моль. Вероятнее всего при температурах $200-530^\circ\text{C}$ выделяется газ, содержащий углерод и не содержащий водорода. Напомним, что количество воды, выделившееся в обоих случаях одинаково. Это может быть только CO , который в процессе микроанализа количественно окисляется до CO_2 и поглощается аскаритом. Тогда количество вещества CO в пересчете на навеску 12 мг будет равно: $(2,163:28) \cdot 0,001 = 7,72 \cdot 10^{-5}$ (моль).

Таким образом, получаем, что при нагревании исходного вещества в пересчете на навеску 12 мг выделяется $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль H_2O ; $7,72 \cdot 10^{-5}$ моль CO и $7,72 \cdot 10^{-5}$ моль CO_2 .

2. Термическое разложение, при котором на моль исходного вещества выделяется моль CO и моль CO_2 , характерно для оксалатов металлов. Тогда молярная масса исходного соединения будет равна: $12 \cdot 10^{-3} : 7,72 \cdot 10^{-5} = 155$ (г/моль). Кроме того, 1 моль оксалата содержит: $1,17 \cdot 10^{-4} : 7,72 \cdot 10^{-5} = 1,5$ (моль) H_2O . Т.е., формула оксалата: $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Молярная масса оксалата равна 155 г/моль. Тогда молярная масса металла равна 40 г/моль - кальций и окончательная формула оксалата: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Учитывая, что исходное вещество двухфазное и содержание фаз примерно одинаково, исходный порошок представляет собой смесь моногидрата и дигидрата оксалата кальция: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащихся в примерно равных количествах.

3. При нагревании образца происходят следующие процессы:

Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Реакция
20-200	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 1,5\text{H}_2\text{O}$
200-530	$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$
выше 530	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

P.S. Соединения такого состава встречаются в отложениях в виде камней в почках у людей.