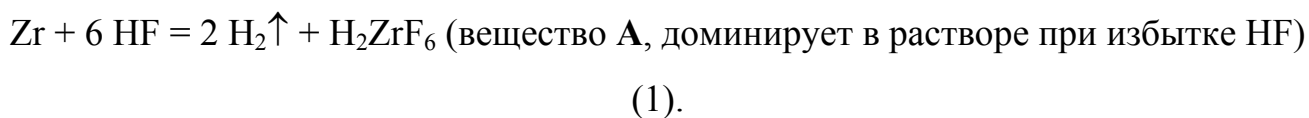


Задача 7 (В. А. Емельянов)

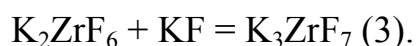
1. Поскольку выход вещества **В** составляет 95 %, то содержание неизвестного металла в нем $(3,04 \cdot 0,95 / 8,98) \cdot 100\% = 32,16\%$. Вещество мономерно, поэтому логично предположить, что на один атом металла в его молекуле приходится целое число атомов калия n . Тогда при молярной массе **В** $39,1 \cdot n / 0,276 = 141,7n$ атомная масса этого металла составит $0,3216 \cdot 141,7n = 45,56n$. Только при $n = 2$ получаем разумное число 91,1, что очень близко к атомной массе циркония, который замечательно подходит к описанным свойствам. Он действительно охотно растворяется в HF с образованием фторида и комплексных фтороциркониевых кислот:



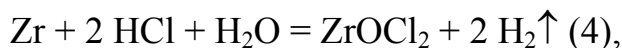
Вещество **В** – гексафторцирконат калия, молекулярная масса которого как раз 283,4 а.е.м:



В соответствии с содержанием циркония в соединении **С** его молекулярная масса составит $91,2 / 0,267 = 341,6$ а.е.м., что отличается от **В** на 58,2 а.е.м., т.е. практически точно на массу молекулы KF. Следовательно, **С** – K_3ZrF_7 , и такой комплекс действительно получается при избытке KF в растворе:



2. При взаимодействии металлического циркония с кислотами, с анионами которых он не дает прочных комплексов, образуются малорастворимые соли катиона цирконила, осаждающиеся на поверхности металла и препятствующие дальнейшему протеканию реакции:

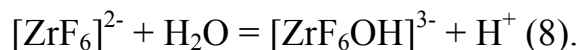


3. Поскольку раствор **В** имеет кислую реакцию, несмотря на то, что комплексная соль образована сильным основанием, можно полагать, что сам комплекс является донором протонов или акцептором гидроксид-ионов. Первое

возможно только после замещения координированного фторид-иона на молекулу воды:

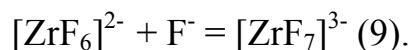


Во втором случае изменяется координационное число циркония, причем фторид-ион не выходит из внутренней сферы:

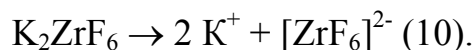


Так как перекристаллизация гексафторцирконата калия сопровождается травлением стекла, для чего необходимо наличие ионов F^- и H^+ , процесс следует описывать уравнениями (6), (7).

Наличие свободного фторид-иона в растворе будет приводить к установлению в растворе равновесия, соответствующего реакции (3):



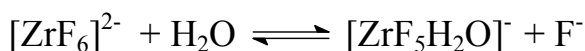
1. При растворении в воде K_2ZrF_6 диссоциирует:



Концентрация катионов K^+ в заданном растворе составляет $2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,1$ моль/л.

В соответствии с п.3 в водном растворе устанавливаются равновесия (6), (7) и (9).

Исходя из константы аквафикации, рассчитаем концентрации фторид-иона и моноаквапентафторокомплекса, допуская что дальнейшие их превращения не дадут существенного вклада в материальный баланс:



$$0,05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$x^2 / (0,05 - x) = 2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = [\text{ZrF}_5\text{H}_2\text{O}]^- = [\text{F}^-]. \quad [\text{ZrF}_6]^{2-} = 0,05 - x = 0,047 \text{ моль/л.}$$

Аквакомплекс отщепляет H^+ по уравнению (7), причем $[\text{ZrF}_5\text{OH}]^{2-} = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4}$.

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}.$$

Далее посчитаем концентрацию $[\text{ZrF}_7]^{3-}$:



$$0,047 - y \qquad \qquad 3 \cdot 10^{-3} - y \qquad \qquad y$$

$$y / \{(0,047 - y) \cdot (3 \cdot 10^{-3} - y)\} = 0,05 \Rightarrow y \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая полученные величины, можно видеть, что исходное допущение было достаточно справедливым, и проведенную оценку равновесных концентраций следует признать корректной.