

Задача 11-3

Крылья для тяжёлых металлов

В старину для освещения городов использовались газовые фонари. По трубам под повышенным давлением подавался «светильный газ», состоящий в основном из водорода и метана. В состав светильного газа также входил газ **X**, который реагировал с нагретым металлом **Y**, образующим основу сплава, из которого были изготовлены трубы для подачи газа, с образованием летучего вещества **A** (*р-ция 1*). Попадание паров **A** в зону горения приводило к его сгоранию с образованием красноватого налёта (*р-ция 2*), который с течением времени портил работоспособность фонаря. Сам газ **X** сгорает с образованием только газообразных продуктов.

Вещество **A** при комнатной температуре и давлении 1 атм. представляет собой оранжевую жидкость. Установлено, что, облучая раствор **A** в пиридине ультрафиолетовым светом, можно получить соединение **B**¹ такого же качественного состава, что и **A**. При этом из 1.00 г **A** выделяется 57.2 мл газа **X** (при н. у.), который не имеет цвета и запаха. Полное термическое разложение **A** в атмосфере аргона приводит к потере 71.5% исходной массы – единственным твёрдым продуктом разложения является серый порошок металла **Y**.

Довольно быстро новый класс соединений нашёл своё применение. В 1890 году было предложено использовать летучую жидкость **C** для выделения чистого металла **Z**, который находит широкое применение в промышленности и химической практике; в частности, его используют для изготовления сосудов для работы с газообразным фтором. Выделение металла из **C** происходит при нагревании до 180 °С, при этом из 5.00 мл жидкости ($\rho = 1.32 \text{ г/см}^3$) удаётся выделить 2.27 г металла. При этом также выделяется газ **X** объёмом 3.46 л. Этот газ поглощается аммиачным раствором оксида серебра с образованием чёрного осадка (*р-ция 3*).

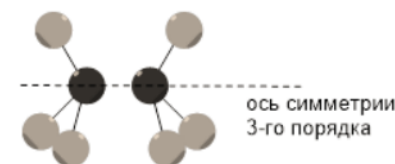
Само по себе вещество **C** разлагается при действии концентрированной азотной кислоты с образованием раствора зелёного цвета (*р-ция 4*).

1. Рассчитайте молярную массу газа **X** и изобразите его структурную формулу.

2. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **C**. Свои ответы подтвердите расчётами. В комплексных соединениях **A** – **C** центральные атомы удовлетворяют правилу 18 электронов. Напишите уравнения реакций *1* – *4*.

Обработка вещества **A** гидроксидом бария приводит к выпадению белого

¹ Молекулы **B** переходят сами в себя при действии тех же операций, что и молекулы этана в заслонённой конформации (содержат ось симметрии третьего порядка, т.е. переходят сами в себя при повороте на $360^\circ/3 = 120^\circ$ вокруг данной оси, содержат те же самые плоскости симметрии):



осадка (*р-ция 5*), разлагающегося под действием кислоты с выделением газа (*р-ция 6*). Над осадком образуется раствор светочувствительной слабой двухосновной кислоты **D** (разлагается при -20°C). Из-за необходимости проводить синтез в отсутствие света и на сильном холоде, впервые синтез **D** проводили в 1932 году долгими зимними ночами в Мюнхене, из-за чего синтез был назван «синтезом полярной ночи».

Действуя на водный раствор 393 мг **D** измельчённым диоксидом марганца, можно получить 388 мг соединения **E** (*р-ция 7*). Известно, что средний межатомный угол **Y–Y–Y** в структуре **E** составляет 60° .

3. Изобразите структурные формулы **D** и **E**. Напишите уравнения реакций *5* – *7*.

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Исходя из данных о разложении вещества С можно установить плотность газа X при н. у.:

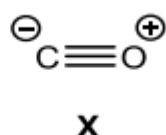
$$\rho(X) = \frac{m(X)}{V(X)} = \frac{\rho_C V(C) - m(Z)}{V(X)} = \frac{5.00 \text{ см}^3 \cdot 1.32 \text{ г/см}^3 - 2.27 \text{ г}}{3.46 \text{ л}} = 1.25 \text{ г/л.}$$

Тогда молярная масса газа составляет:

$$M_r(X) = \rho(X) \cdot V_M = 1.25 \text{ г/л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 28 \text{ г/моль.}$$

Такой молярной массе примерно соответствуют этилен C_2H_4 , азот N_2 , угарный газ CO и диборан B_2H_6 . Этилен и азот не вступают в реакцию с аммиачным раствором гидроксида серебра: в отличие от ацетилена ($pK_a \approx 26$), этилен практически не проявляет кислотные свойства ($pK_a \approx 44$). Диборан же сгорает с образованием оксида бора(III), который является твёрдым – т.е., он также не подходит под условия задачи. Значит, X – **угарный газ CO**; с аммиачным раствором гидроксида серебра он реагирует не как кислота с основанием, а как восстановитель с окислителем.

При изображении структурной формулы CO важно отразить, что кратность связи равна 3, т.к. одна из ковалентных связей C–O образована по донорно-акцепторному механизму.



2. Данные о разложении **A** (потеря массы при разложении) и **C** (остаточная масса **Z**, образуемого при разложении **C**) позволяют перебором числа карбонильных лигандов вычислить их молярные массы. Для расчёта представим **A** и **C** в виде $Y(CO)_n$ и $Z(CO)_n$ соответственно, для этих соединений n может быть разным:

$$M_r(Y) = \frac{M_r(CO) \cdot n(1 - \Delta m_{\%})}{\Delta m_{\%}} = \frac{28.01n \text{ г/моль} \cdot 0.285}{0.715} = 11.16n \text{ г/моль},$$

$$M_r(Z) = \frac{M_r(CO) \cdot n(1 - \omega_{CO})}{\omega_{CO}} = \frac{M_r(CO) \cdot n \cdot m(Z)}{m(CO)} = \frac{M_r(CO) \cdot n \cdot m(Z)}{\rho_C V(C) - m(Z)} =$$

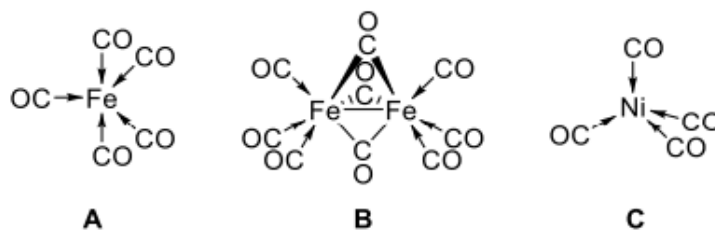
$$= \frac{28.01n \text{ г/моль} \cdot 2.27 \text{ г}}{5.00 \text{ см}^3 \cdot 1.32 \text{ г/см}^3 - 2.27 \text{ г}} = 14.68n \text{ г/моль}.$$

n	1	2	3	4	5	6
$M_r(Y)$, г/моль	11.16 (B)	22.32 (–)	33.48 (–)	44.64 (Sc)	55.80 (Fe)	67.96 (–)
$M_r(Z)$, г/моль	14.68 (–)	29.36 (–)	44.05 (–)	58.74 (Co, Ni)	73.40 (Ge)	88.08 (–)

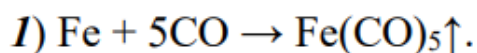
Из металлов **Y** лучше всего подходит железо, отсюда **A** – **пентакарбонилжелезо $Fe(CO)_5$** . При его фоторазложении теряется 57.2 мл CO, что соответствует потере 7.15 % массы, что соответствует 14.01 г/моль – половине молярной массы CO, что даёт формулу **B** « $Fe(CO)_{4.5}$ ». Это наводит на мысль о потребности удвоить индексы – значит, образуется биядерный комплекс **B** – **нонакарбонилдижелезо $Fe_2(CO)_9$** . По правилу 18 электронов можно установить, что **B** является кластером, т.е. содержит связь Fe–Fe.

Однозначно определить металл **Z** позволяют точность расчёта (полученное значение ближе к молярной массе никеля), цвет раствора его нитрата (см. р-цию 4), а также его область применения – для изготовления сосудов для работы с фтором используют **никель**. Отсюда **C** – **тетракарбонилникель $Ni(CO)_4$** .

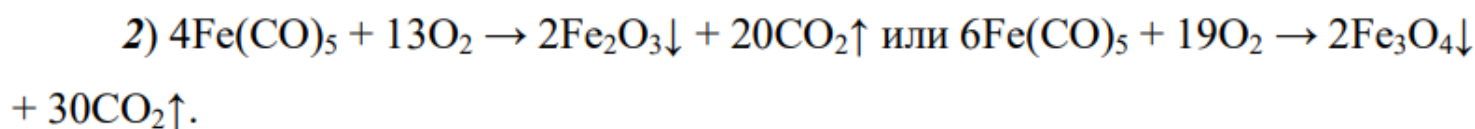
Структурные формулы (**A** – тригональная бипирамида, **B** – две треугольные антипризмы с общей гранью, **C** – тетраэдр; в вершинах полиэдров находятся лиганды CO, а в центре – атомы металлов **Y** и **Z**):



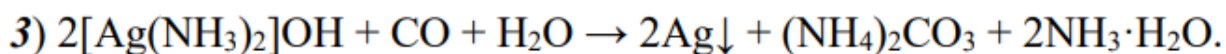
Нагретый угарный газ, поступающий из трубы под давлением, реагирует с железом в составе сплавов, выделяя его из них в виде летучего пентакарбонилжелеза:



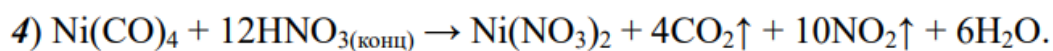
Образование оксидов железа является необходимым условием для рассмотрения реакции 4, как верной. Так как точно не говорится об избытке или недостатке кислорода в зоне разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, то допускается указывать на образование любого оксида железа красного цвета:



В реакции 3 угарный газ восстанавливает серебро из степени окисления +1 до металлического состояния, что отражается в образовании чёрного осадка (именно такого цвета мелкодисперсное серебро):



Растворение тетракарбонилникеля в концентрированной азотной кислоте происходит с образованием его нитрата, а угарный газ, в свою очередь, окисляется до углекислого:

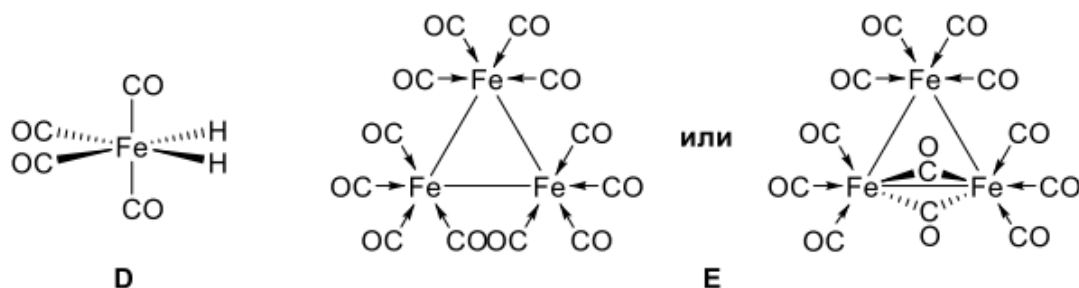


3. Выпадение осадка, выделяющего газ под действием кислоты намекает на образование карбоната. Это может быть карбонат бария или железа(II), однако так как далее в соединении E содержатся атомы железа, видимо, D – это железосодержащий продукт реакции, а белый осадок – карбонат бария. В таком случае D – $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$.

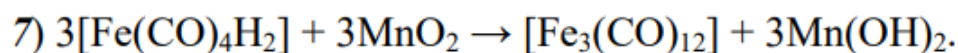
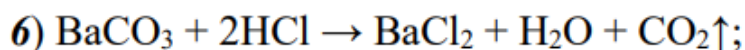
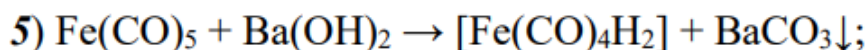
Диоксид марганца, по-видимому, выступает окислителем в процессе получения E. Скорее всего, оно проходит по связям Fe–H, в результате чего образуются частицы $:[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Подобно карбеновым радикалам $:\text{CH}_2$, они

могут быть собраны в *n*-угольные циклы или полимеры. В случае полимеров углы Fe–Fe–Fe составят 180° (*транс*-изомер) или 90° (*цис*-изомер). Среди циклов угол в 60° допустим только в треугольнике, откуда формула **Е** – [Fe₃(CO)₁₂].

Структурные формулы **Д** и **Е** изображаются исходя из правила 18-и электронов:



Уравнения реакций **5** – **7**¹:



Система оценивания:

1.	Расчёт молярной массы Х	0.5 балла
	Структурная формула Х	1 балл
2.	Структурные формулы А – С – по 1 баллу	3 балла
	Подтверждение состава А – С расчётом – по 0.5 балла	1.5 балла
	Уравнения реакций 1 – 4 – по 1 баллу	4 балла
3.	Структурные формулы Д и Е – по 1 баллу	2 балла
	Уравнения реакций 5 – 7 – по 1 баллу	3 балла
	<i>Брутто-формулы без указания структурных оцениваются половиной балла</i>	
	ИТОГО:	15 баллов