

Задача 10-2

Повесть о далёком страннике...

The mountains are calling and I must go.



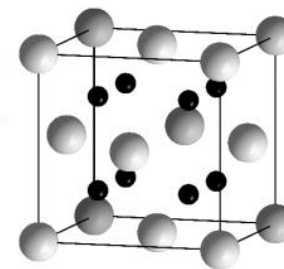
Комплексные соединения играют в современной неорганической химии поистине огромное значение и не перестают поражать учёных своим разнообразием. Для получения одного из примечательных представителей данного класса - вещества **Z** - можно использовать следующую схему, выбрав в качестве исходных соединений простые вещества **X** и **Y**.

Виновный, согласно легенде, в отравлении сотен норвежских плавильщиков руды серебристый металл **X** вводят в реакцию с хлором при температуре 800°C, при этом образуется бинарное вещество **A** голубого цвета (**р-ция 1**), взаимодействие которого с газообразным аммиаком, сопровождающееся увеличением массы образца на 78,5%, приводит к кристаллическому соединению **B** (**р-ция 2**), содержащему 30,612% хлора по массе и являющемуся исходным для синтеза многих комплексных соединений данного элемента.

При длительном пропускании кислорода через водный раствор **B** и хлорида аммония в присутствии активированного угля (катализатор) образуется вещество **C** (**р-ция 3**), выделяющееся из раствора в виде оранжево-жёлтых кристаллов. Интересно, что в отсутствии катализатора осадок не выпадает, а при подкислении соляной кислотой этого раствора кристаллизуется красно-розовое соединение **D** (**р-ция 4**). Известно, что при добавлении к равным объёмам изомолярных растворов **C** и **D** избытка нитрата серебра в первом случае масса выделяющегося белого осадка в 1,5 раза больше, чем во втором.

Окисление тяжёлого серебристого металла **Y** на воздухе при повышенной температуре приводит к бинарному веществу **E** (**р-ция 5**), которое

кристаллизуется в кубической элементарной ячейке, представленной на рисунке ($a = 5,3947 \text{ \AA}$, $\rho = 11380 \text{ кг/м}^3$). Твердофазное взаимодействие **E** и надпероксида калия при высокой температуре позволяет получить соединение **F** (**р-ция 6**), содержащее 26,956% калия по массе, при растворении которого в воде образуется зелёный раствор вещества **G** (**р-ция 7**), анион которого имеет форму искажённого октаэдра и обладает нулевым дипольным моментом.



Для получения игольчатых кристаллов соединения **Z**, содержащих 11,078% металла **X** по массе, к 0,005 М раствору **G** в 4,9 М LiOH добавляли избыток 0,100 М водного раствора вещества **C** и выдерживали в холодильнике 24 ч.

Вопросы и задания:

- 1) Установите формулы веществ **A-G** и комплексного соединения **Z**, определите металлы **X** и **Y**. Ответ подтвердите расчётами.
- 2) Напишите уравнения реакций 1 – 7.
- 3) Определите координационные числа (к.ч.) и координационные полиэдры (к.п.) атомов в кристаллической структуре **E**.
- 4) Приведите структурную формулу аниона вещества **G** и изобразите все возможные его изомеры.

Решение задачи 10-2

1. Исходя из представленной в условии задачи исторической справки о металле **X** и цвете его соединений можно однозначно определить зашифрованный элемент. Однако если сразу определить его не удалось, на помощь могут прийти расчёты.

При взаимодействии металла с хлором образуется хлорид **A** состава XCl_n , дальнейшая реакция которого с аммиаком приводит к аммиачному комплексу **B** с формулой $[\text{X}(\text{NH}_3)_a]\text{Cl}_n$, где **a** с наибольшей вероятностью равно 4 или 6.

Используя данные, приведённые в условии задачи, определим химический состав данных веществ:

$$M(\text{B}) = \frac{n \cdot M(\text{Cl})}{\omega(\text{Cl})} = \frac{35,453 \cdot n}{0,30612} = 115,814 \cdot n$$
$$= M(\text{X}) + M(\text{NH}_3) \cdot a + 35,453 \cdot n$$

$$M(\text{A}) = M(\text{X}) + 35,453 \cdot n = \frac{M(\text{B})}{1,785} = \frac{115,814 \cdot n}{1,785} = 64,882 \cdot n$$

Из последнего уравнения выразим молярную массу элемента **X** через **n**:

$$M(\text{X}) = 64,882 \cdot n - 35,453 \cdot n = 29,429 \cdot n$$

n	1	2	3	4	5	6
M(X)	29,4	58,9 (Co)	88,3	117,7	147,1	176,6

В процессе перебора различных значений **n** оказывается, что единственным возможным вариантом, достигаемым при **n** = 2 является **X** = **Co**, при этом значении **a** = 6. Таким образом, **X** = **Co**, **A** = **CoCl₂**, **B** = **[Co(NH₃)₆]Cl₂**.

При окислении хлорида гексаамминкобальта(II) кислородом происходит образование аммиачных комплексов кобальта в степени окисления +3, которые, согласно условию задачи, содержат разное количество внешнесферных хлорид-ионов. Поскольку в случае комплексного соединения **C** образуется в 1,5 раза больше осадка хлорида серебра, чем в случае соединения **D**, то они содержат по 3 и 2 хлорид-иона во внешней сфере, соответственно. Поскольку в каждом из них степень окисления кобальта

равна +3, то в **D** один хлорид-ион является внутрисферным, а остальными пятью лигандами являются молекулы аммиака. Таким образом, **C** = $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, а **D** = $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Для установления формулы оксида **E** рассчитаем его молярную массу исходя из кристаллографических данных.

В одной элементарной ячейке содержится $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ белых и 8 чёрных атомов, поэтому простейшая формула данного вещества равна **БЧ**₂, а число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$.

$$M(\text{E}) = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{Z} = \frac{11380 \text{ кг/м}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (5,3947 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3}{4} \\ = 0,26898 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 268,98 \text{ г/моль}$$

Наиболее вероятно, что в данном случае при окислении металла на воздухе будет образовываться его оксид, поэтому возможны два варианта:

- 1) **Ч** – кислород, тогда молярная масса атома **Б** составляет 236,98 г/моль, что соответствует нептунью
- 2) **Б** – кислород, тогда молярная масса атома **Ч** составляет 126,49 г/моль, что близко к иоду, однако иод – это неметалл и не соответствует условию задачи.

Таким образом, **Y** = **Np**, **E** = **NpO**₂ *.

При спекании оксида нептуния (IV) с надпероксидом калия возможно образование нептуната калия, содержащего нептуний в более высокой, чем +4, степени окисления. Поскольку вещество **F** содержит 26,956 % калия по массе, то его молярная масса составляет 144,68 г/моль в пересчёте на один атом калия или 105,68 г/моль за вычетом калия. Поскольку молярная масса нептуния составляет 237 г/моль, очевидно, что соединение **F** должно содержать как минимум 3 атома калия. В данном случае остаток с молярной массой 317 г/моль соответствует атому нептуния и 5 атомам кислорода, поэтому **F** = **K**₃**NpO**₅.

* Benedict U., Dabos S., Dufour C., Spirlet J.C., Pagès M.: *Neptunium compounds under high pressure*. Journal of the Less-Common Metals 121 (1986) 461-468
doi:10.1016/0022-5088(86)90563-1

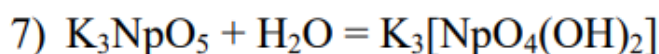
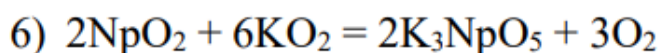
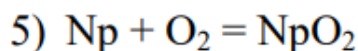
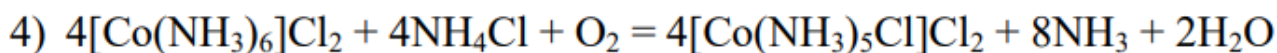
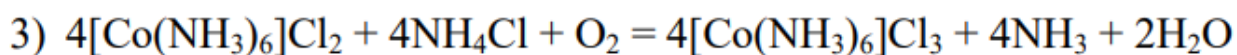
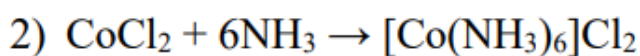
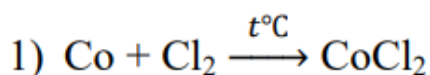
При попадании нептуната(VII) калия в воду происходит его частичный гидролиз, сопровождающийся изменением геометрии аниона – он становится искажённым октаэдром с нулевым дипольным моментом, что говорит о том, что атом нептуния содержит 6 соседей, то есть 4 атома кислорода и 2 гидроксильные группы, находящиеся в транс-положении друг к другу (*транс*-[NpO₄(OH)₂]): $\mathbf{G} = \mathbf{K}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]$. Заряд аниона -3, т.к. в соединении \mathbf{Z} катион и анион находятся в соотношении 1 : 1, иначе массовая доля Со будет намного меньше 11,078%). Анионы [NpO₄(H₂O)₂]⁻ и [NpO₂(OH)₄]⁻ также имеют нулевой дипольный момент, но у них недостаточный заряд

При смешивании растворов [Co(NH₃)₆]Cl₃ и *транс*-K₃[NpO₄(OH)₂] при охлаждении образуются кристаллы гидрата нептуната(VII) гексаамминкобальта(III) [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂] \cdot x H₂O. Исходя из массовой доли кобальта в соединении устанавливаем, что данный кристаллогидрат содержит в себе 2 молекулы воды:

$$x = \frac{\frac{58,933}{0,11078} - 58,933 - 17 \cdot 6 - 237 - 16 \cdot 4 - 17 \cdot 2}{18} = 2$$

Таким образом, $\mathbf{Z} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$

2. Уравнения реакций:



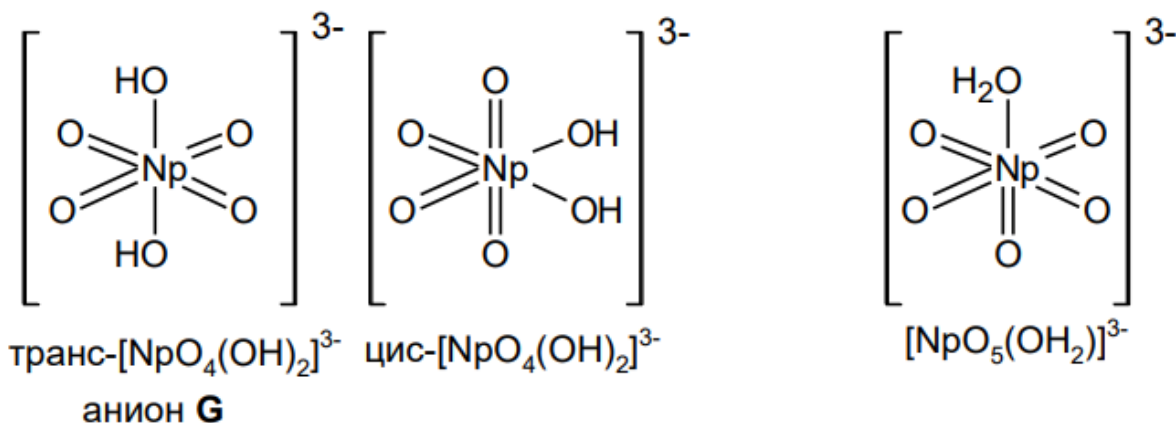
* I. A. Charushnikova, N. N. Krot, M. S. Grigor'ev V. I. Makarenkov, *New Data on Np(VII) Compounds with [Co(NH₃)₆]³⁺. Crystal Structure of [Co(NH₃)₆]₃[NpO₄(OH)₂]₃·4H₂O and Refinement of the Structure of [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂]·2H₂O. // Radiochemistry, 2017, Vol. 59, No. 2, pp. 124–133. (doi: 10.1134/S1066362217020047)*

3. Координационные числа и координационные полиэдры:

Np: к.ч. – 8, к.п. – куб

O: к.ч. – 4, к.п. – тетраэдр

4. Для комплексной частицы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ возможны два изомера, соответствующие цис- и транс- расположению гидроксильных групп, частица $[\text{NpO}_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ имеет тот же состав и заряд:



Система оценивания:

1	Металлы X и Y по 0,5 балла Формулы веществ A – G по 1 баллу Вещество Z – 1 балл	9 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
3	Координационные числа по 0,5 балла Координационные полиэдры по 0,5 балла	2 балла
4	Изомеры <i>цис-, транс-изомеры по 0,5 балла, структурный – 1 балл</i>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		