

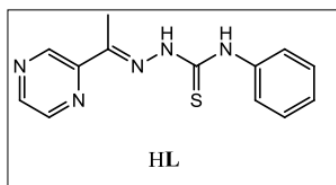
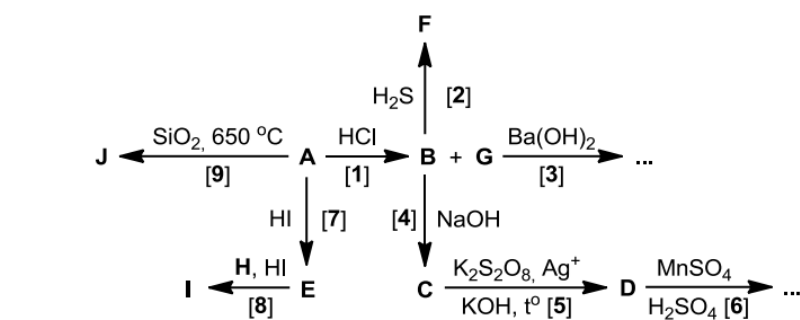
## Задача 10-2

### Саксонский минерал

Минерал **A**, в состав которого входит элемент **X**, был впервые обнаружен на рудниках в Саксонии в 1841 году. При обработке его навески массой 2.55 г избытком соляной кислоты произошло выделение 123 мл газа **G** (при 27 °С, 1 атм.), а в растворе образовалась соль **B** (*р-ция 1*). Пропускание сероводорода через полученный раствор приводит к выпадению осадка **F** чёрного цвета (*р-ция 2*). При пропускании полученной порции газа **G** через баритовую воду происходит помутнение раствора (*р-ция 3*), при этом масса раствора увеличивается на 0.22 г. На схеме ниже приведены также некоторые дополнительные превращения веществ, содержащих элемент **X** в своём составе. **X** не содержится в веществах **G** и **H**.

Вещество **I** (массовая доля иода 68.957 %, **X** 25.235 %) из-за своих выдающихся оптических свойств рассматривается в качестве перспективного компонента солнечных батарей. Для его получения применяют спиртовой раствор органического соединения **H**.

Вещество **J** можно считать стехиометрическим смешанным оксидом. Оно представляет интерес в первую очередь из-за своих пьезоэлектрических свойств и хорошей фотопроводимости. Отметим, что вещество **J** имеет кубическую кристаллическую решётку с параметром  $a = 10.105 \text{ \AA}$  и плотность  $9.20 \text{ г/см}^3$ , при этом на одну ячейку приходится две формульных единицы вещества. Массовая доля более лёгкого элемента в **F** составляет 18.709 %.



В 2012 году китайские учёные синтезировали комплексное соединение **K**, в состав которого входит лиганд **L<sup>-</sup>**, и характеризовали его строение. Его можно использовать против патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, которые являются возбудителями различных опасных заболеваний. Комплексное соединение **K** было получено из **E** в растворе метанола и азотной кислоты при нагревании с веществом **HL** (см. рисунок справа). Элементный состав **K** приведён в таблице:

Элемент	C	H	S	N
ω, %	26.47	2.54	5.05	15.43

1. Укажите формулы соединений **A – J**. Изобразите пространственное строение аниона, входящего в состав соли **I**, если известно, что соответствующий ему полиэдр содержит ось симметрии третьего порядка и два типа атомов иода.

2. Запишите уравнения реакций **1 – 9**.

3. Определите число формульных единиц **A**, приходящихся на одну элементарную ячейку. Элементарная ячейка этого минерала представляет собой параллелепипед, имеющий стороны 3.865, 3.862 и 13.68 Å, а его расчётная плотность – 8.15 г/см<sup>3</sup>. Если Вам не удалось установить вещество **A**, напишите общую формулу для расчёта искомой величины.

4. Установите брутто-формулу комплекса **K**. Установите дентатность лиганда **L<sup>-</sup>** и изобразите структурную формулу любого изомера **K**.

## Решение задачи 10-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Наиболее разумно предположить, что газ выделяющийся при растворении в HCl даёт осадок с баритовой водой, то это либо углекислый либо сернистый газ. Согласно условию, всего выделилось моль газа:

$$\nu(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 0.123 \text{ л}}{0.082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К}} = 0.005 \text{ моль.}$$

Из условий можно понять, что масса выделившегося газа **G** равна 0.22 г. Получим, что его молярная масса – 44 г/моль, а значит **G** – CO<sub>2</sub>. Другой продукт реакции **A** с соляной кислотой – это раствор соли **B**, которая при взаимодействии с сероводородом даёт осадок.

Установить металл, входящий в состав веществ на схеме можно предположив, что лёгкий элемент, входящий в состав **F** (X<sub>m</sub>S<sub>n</sub>) – это сера. Исходя из этого можно рассчитать молярную массу металла:

$$M_r(X) = \frac{1}{m} \left( \frac{32.06n \text{ г/моль}}{0.18709} - 32.06n \text{ г/моль} \right) = \frac{139.3n}{m} \text{ г/моль.}$$

<i>m</i> \ <i>n</i>	1	2	3
1	139.3 (Ce?)	278.6 (Mt?)	417.9 (–)
2	69.65 (Ga?)	139.3 (Ce?)	209.0 ( <b>Bi!</b> )

Из полученных расчётом четырёх вариантов однозначно можно отместить церий, поскольку для него характерны степени окисления +3 и +4, а не +2. Мейтнерий не образует устойчивых соединений, потому обсуждение его химических свойств имеет лишь умозрительный характер. Наконец, галлий в степени окисления +1 образует лишь галогениды, которые разлагаются водой; значит, необходимо исключить этот вариант. Получаем, что **X** – **висмут Bi**.

По данным о выделении CO<sub>2</sub> из известной навески минерала устанавливается его молярная масса – 510 г/моль, из чего получаем, что **A** – **Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)**. Тогда, так как висмут в основном проявляет степень окисления +3, **B** – **BiCl<sub>3</sub>**, **C** – **Bi(OH)<sub>3</sub>**, **E** – **H[BiI<sub>4</sub>]**.

При окислении гидроксида висмута(III) персульфатом калия в кислой среде образуется висмутат калия **D** (**KBiO<sub>3</sub>**), который способен в кислой среде окислять ионы Mn<sup>2+</sup> до ионов MnO<sub>4</sub><sup>–</sup>.

Для смешанного оксида **I** определим молярную массу:

$$V_{\text{ячейки}} = (10.105 \text{ \AA})^3 = 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3;$$

$$M_r(\text{I}) = \rho \cdot V_M = \rho \cdot \frac{N_A}{2} \cdot V_{\text{ячейки}}$$

$$= 9.20 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 =$$

$$= 9.20 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 3.105 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 2856 \text{ г/моль}.$$

Так как это стехиометрический оксид типа  $k\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot l\text{SiO}_2$ , для определения состава решим уравнение:

$$466k + 60l = 2856$$

$$l = 47.60 - 7.767k \quad (0 < k \leq 6)$$

<i>k</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
<b>6</b>	<b>1.00</b>	3	24.3
5	8.77	2	32.1
4	16.5	1	39.8

Единственное целочисленное решение при  $k = 6$ , а значит **J** – **Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub><sup>††</sup>**.

Осталось установить состав веществ **H** и **I**. Исходя из массовых долей иода и висмута можем найти их атомное соотношение в веществе **I**:

$$M_r(\text{I}) = \frac{208.98n \text{ г/моль}}{0.25235} = \frac{126.905m \text{ г/моль}}{0.68957} \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{0.68957 \cdot 208.98}{0.25235 \cdot 126.905} = 9 : 2.$$

В наиболее простом случае в состав **I** входит два атома висмута и девять атомов иода (суммарный заряд 3–), тогда молярная масса вещества составляет 1656.32 г/моль. За вычетом массы атомов висмута и иода остаётся 96.22 г/моль, что должно приходиться на три однозарядных катиона или же один трёхзарядный. Обычно катионы органических соединений представлены алкиламинами, так что рассмотрим возможность существования  $\text{R}(\text{NH}_3)_3^+$  (с молярной массой 96.22 г/моль) или  $\text{RNH}_3^+$  (с молярной массой 32.07 г/моль). В первом случае на алкильный остаток приходится 45.127 г/моль (тогда **H** – **C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**, что невозможно из-за ограничений валентности атомов С и N), а во втором – 15.039 г/моль, что соответствует метильной группе (**H** – метиламин). Тогда **H** – **CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>** и **I** – **[CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>††</sup>.**



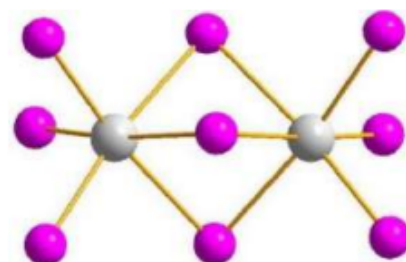
†† J.-L. Ortiz-Quinonez, I. Zumeta-Dube, D. Díaz, N. Nava-Etzana, E. Cruz-Zaragoza and P. Santiago-Jacinto. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 3394–3403.  
 ‡‡ M.E. Kamminga, A. Stroppa et al. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 33–41.

Шифр	A	B	C	D	E
Вещество	Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )	BiCl <sub>3</sub>	Bi(OH) <sub>3</sub>	KBiO <sub>3</sub>	H[BiI <sub>4</sub> ] или BiI <sub>3</sub>

Шифр	F	G	H	I	J
Вещество	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	[CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ]	Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>

Анион [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> представляет собой два октаэдра [BiI<sub>6</sub>], «склеенных» по одной из граней.



Строение аниона [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3) + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{HCl}$ ;
- 3)  $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{BiCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ;
- 5)  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{KOH} \xrightarrow{\text{Ag}^+, t^0} \text{KBiO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $4\text{MnSO}_4 + 10\text{KBiO}_3 + 14\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{KMnO}_4 + 5\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ ;
- 7)  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3) + 8\text{HI} \rightarrow 2\text{H}[\text{BiI}_4] + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
или  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3) + 6\text{HI} \rightarrow 2\text{BiI}_3 + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 8)  $2\text{H}[\text{BiI}_4] + 3\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI} \rightarrow [\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ ;  
или  $2\text{BiI}_3 + 3\text{CH}_3\text{NH}_2 + 3\text{HI} \rightarrow [\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ ;
- 9)  $6\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3) + \text{SiO}_2 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + 6\text{CO}_2\uparrow$ .

3. Формула для расчёта выглядит следующим образом:

$$M_r(\text{A}) = \rho \cdot V_M = \frac{\rho N_A abc}{z} \Rightarrow z = \frac{\rho N_A abc}{M_r(\text{A})}.$$

При подстановке численных данных задачи получим:

$$abc = 3.865 \text{ \AA} \cdot 3.862 \text{ \AA} \cdot 13.68 \text{ \AA} = 2.04 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3 = 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3;$$

$$z = \frac{8.15 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{510 \text{ г/моль}} = 1.96 \approx 2.0.$$

#### 4. Определим брутто-формулу **K**.

Элемент	C	H	S	N
$\omega, \%$	26.47	2.54	5.05	15.43
$M_r, \text{г/моль}$	12.011	1.008	32.066	14.007
моль эл-та в 100 г <b>K</b>	2.204	2.520	0.1574	1.102
моль эл-та в 1 моль <b>K</b>	14.00	16.01	1.000	7.001

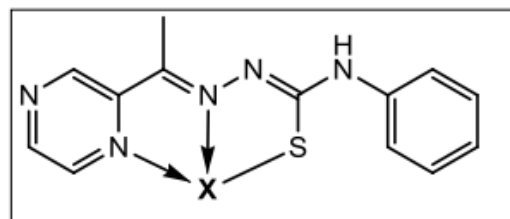
С учётом округления находим брутто-формулу остатка **C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>SN<sub>7</sub>**. Также в состав соединения **K** должны входить атомы висмута и, возможно, кислорода. Молярная масса **K** по полученному остатку составляет 635.3 г/моль. За вычетом остатка **C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>SN<sub>7</sub>** молярная масса составляет 320.9 г/моль. С учётом содержания хотя бы одного атома висмута получаем остаточную массу, равную 111.9 г/моль, что соответствует семи атомам кислорода. Значит, **K – BiC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>SN<sub>7</sub>O<sub>7</sub>**.

Веществу **HL** соответствует брутто-формула **C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>SN<sub>5</sub>**, значит остатку **L<sup>-</sup> – C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>SN<sub>5</sub><sup>-</sup>**. Тогда формулу **K** перепишем в виде **Bi(L)CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**. Так как в ходе синтеза применялась азотная кислота, можно предположить, что в составе комплекса могут находиться нитрат-ионы (тем более, что висмут, скорее всего, имеет в соединении степень окисления +3, ему необходимы другие противоионы, помимо **L<sup>-</sup>**). Тогда формулу **K** перепишем как **Bi(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>4</sub>O**, что соответствует формуле **Bi(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sup>§§</sup>**.

Поскольку анион **L<sup>-</sup>** имеет большое количество неподелённых электронных пар, которые могут быть донированы центральному атому **Bi<sup>3+</sup>**, логично предположить, что его дентатность *l* больше 1. Молекула метанола может проявлять единственную дентатность *m* – 1. Из этих соображений установим дентатность нитрат-ионов *n*, которые могут быть как моно-, так и бидентатными лигандами.

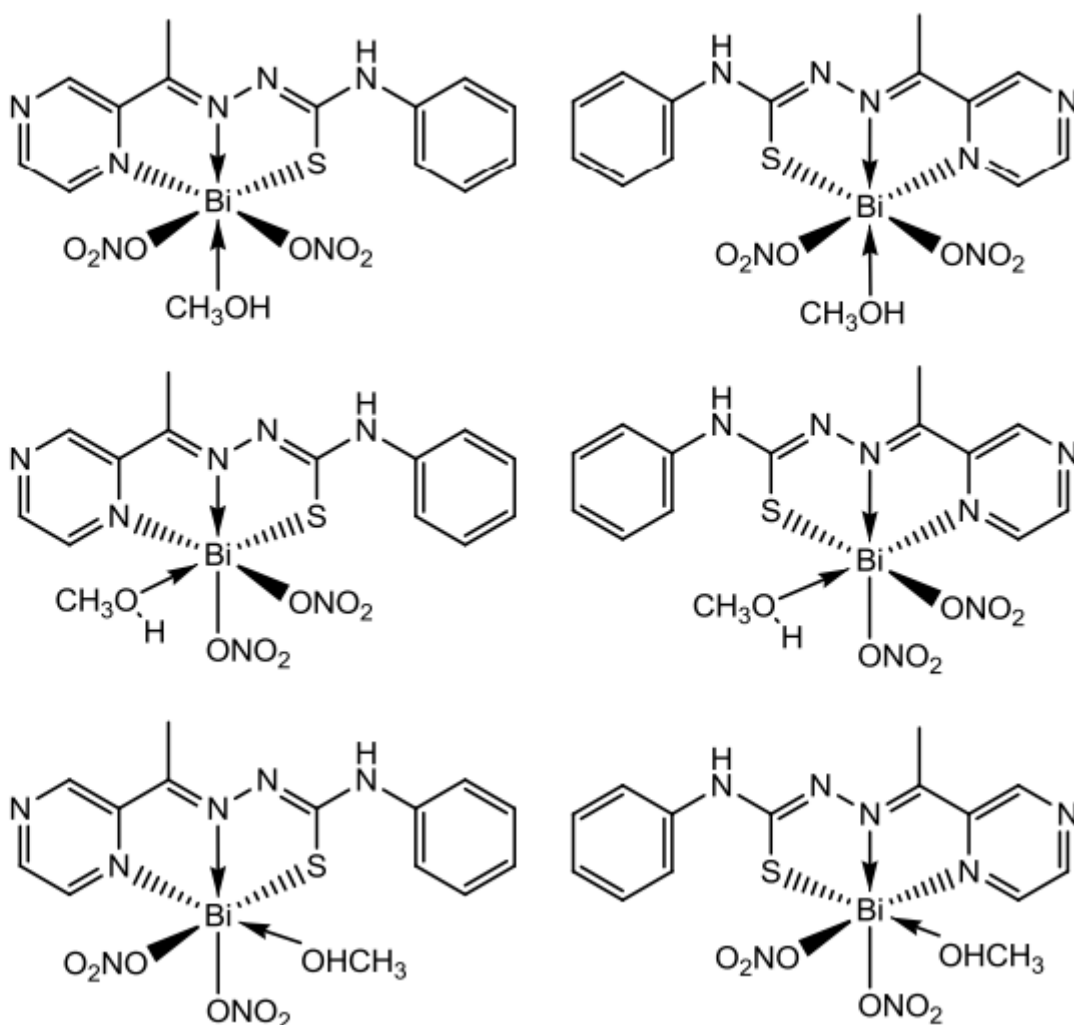
$$\begin{cases} l + m + 2n = 6 \\ l > 1, \quad m = 1 \end{cases} \Rightarrow l + 2n = 5 \Rightarrow n < 2.$$

Так как дентатность нитрат-ионов меньше двух, в данном соединении они монодентатны, а лиганд **L**<sup>−</sup> – тридентатный, как это показано на рисунке справа. Тогда для этого комплекса возможны нижеприведённые структурные формулы. Приведение любой из них



§§ M.-X. Li, L.-Z. Zhang, M. Yang, J.-Y. Niu, J. Zhou. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012 (22), 7, pp. 2418–2423.

оценивается полным баллом.



**Система оценивания:**

1.	Вещества <b>A – J</b> – по 0.5 балла Структурная формула аниона <b>J</b>	<b>5 баллов</b> <b>1 балл</b>
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	<b>9 баллов</b>
3.	Расчёт числа формульных единиц <b>A</b> в элементарной ячейке <i>Общая формула, если вещество <b>A</b> не установлено – 1 балл</i>	<b>2 балла</b>
4.	Определение брутто-формулы <b>K</b> Дентатность лиганда <b>L<sup>-</sup></b> Структурная формула <b>K</b>	<b>1 балл</b> <b>1 балл</b> <b>1 балл</b>
	<b><u>ИТОГО:</u></b>	<b>20 баллов</b>