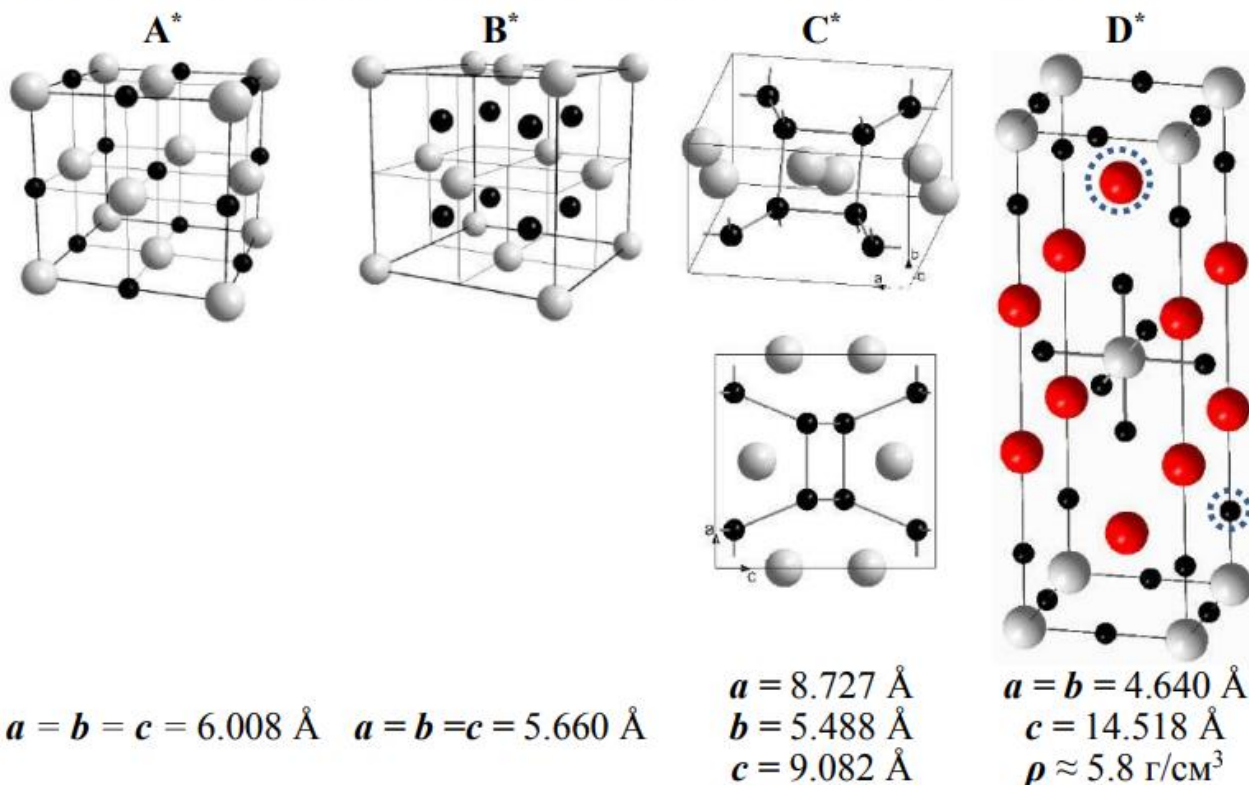


Задача 10-3

Для элементов X, Y и Z известны соединения А – Е. В состав А входят X и Y, В и Е – X и Z, С – Y и Z, а D – X, Y и Z. Соединения А, В и D имеют ионное строение, в структурах С и Е атомы Z ковалентно связаны между собой.



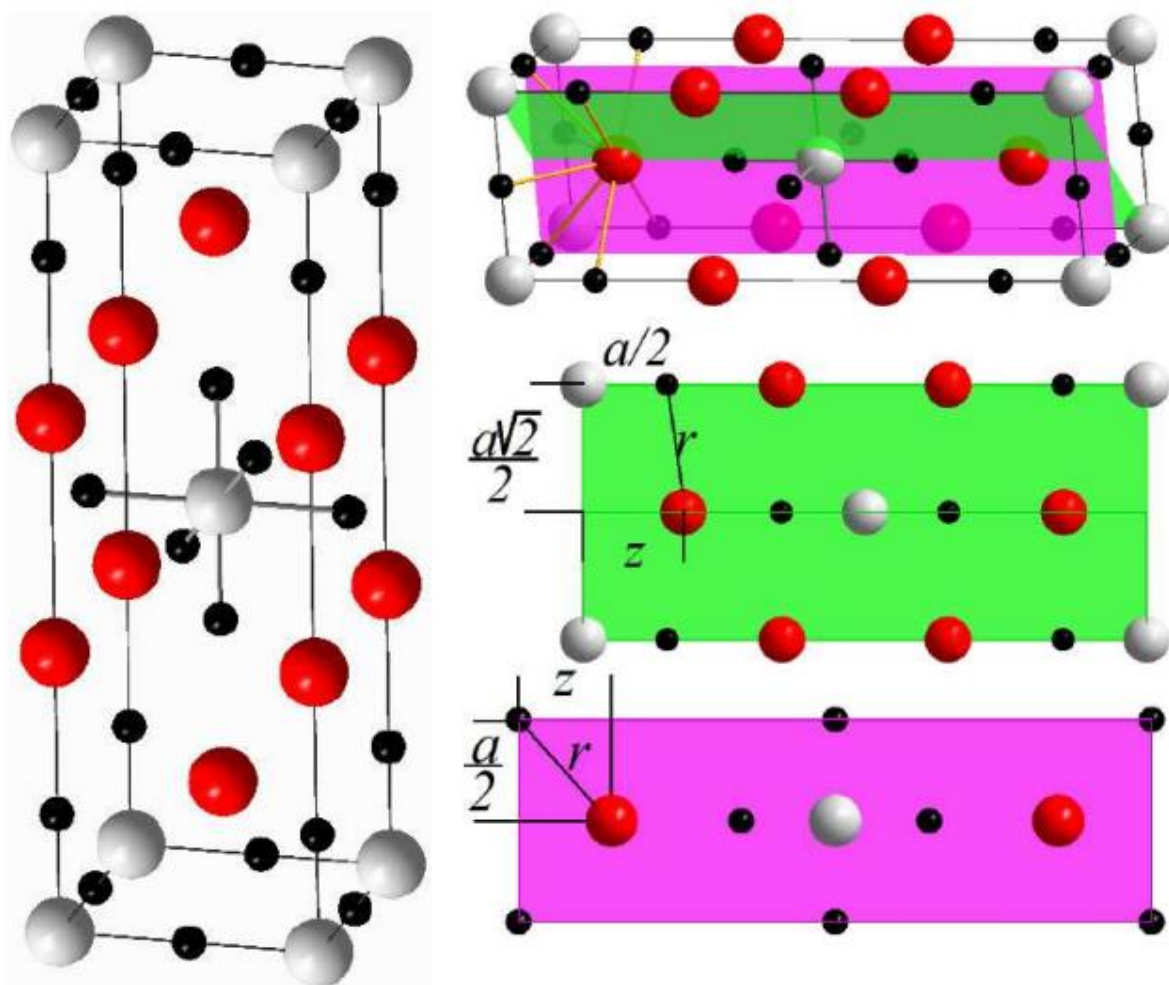
1. Определите неизвестные элементы X, Y, Z и вещества А – Е, ответ обоснуйте. Подтвердите расчетом плотности D.
2. Предложите метод синтеза Е, используя В в качестве единственного источника Z. Что произойдет при растворении Е в воде? Запишите уравнения предложенных химических реакций, укажите условия их проведения.
3. В структуре D все расстояния между ближайшими белыми и черными атомами одинаковы. Расстояние между выделенным красным шаром и лежащем ниже (на рисунке) черным более короткое, остальные расстояния до черных шаров одинаковы.
4. Определите координаты[†] выделенных атомов.

* цвета шариков не соответствуют типам атомов и выбраны произвольно, любые совпадения случайны. Каждому цвету соответствуют атомы одного сорта в данной структуре.

[†] центр координат находится в одной из вершин параллелепипеда, оси совпадают с ребрами элементарной ячейки, а единичные отрезки соответствуют параметрам ячейки a , b и c , т.е. в структуре D координаты центрального белого атома (0.5; 0.5; 0.5). Порядок координат соответствует параметрам a , b и c .

Решение задачи 10-3 (автор: Долженко В.Д.)

Ответ на вопрос 4 не требует знания того структуры каких соединений изображены на рисунке и даже каков их состав. Начнем с ответа на этот вопрос.



Структура вещества **D** и сечения

Рассмотрим нижнюю грань параллелепипеда элементарной ячейки, т.к. по условию все расстояния между белыми и черными шарами одинаковы, черные шары лежат в центре ребер, т.е. расстояния между белыми и черными шарами составляет $\frac{1}{2}a$. Вдоль длинного ребра ячейки это расстояние должно сохраниться, т.е. координата будет $(\frac{1}{2}a) / c = 0.160$ или $1 - 0.160 = 0.840$. Таким образом, в зависимости от выбора начала координат любой из приведенных наборов координат является верным ответом на вопрос о координатах выделенного черного шара: $(0; 0; 0.160)$, $(0; 0; 0.840)$, $(0; 1; 0.160)$, $(0; 1; 0.840)$, $(1; 0; 0.160)$, $(1; 0; 0.840)$, $(1; 1; 0.160)$, $(1; 1; 0.840)$.

По условию задачи (см. примечание) белый атом лежит строго в центре ячейки. Рассмотрим изображенные на рисунке сечения ячейки вещества **D**.

Расстояния между красным и черными шарами, используя теорему Пифагора, могут быть выражены следующим образом:

$$r^2 = (a/2)^2 + z^2$$

$$r^2 = (z - a/2)^2 + (a\sqrt{2}/2)^2$$

$$(a/2)^2 + z^2 = (z - a/2)^2 + (a\sqrt{2}/2)^2$$

$$\underline{a^2/4} + \underline{z^2} = \underline{z^2} - z a + \underline{a^2/4} + a^2/2$$

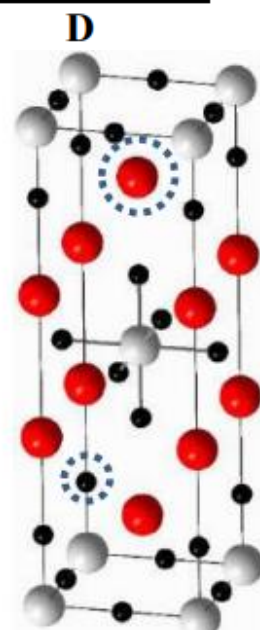
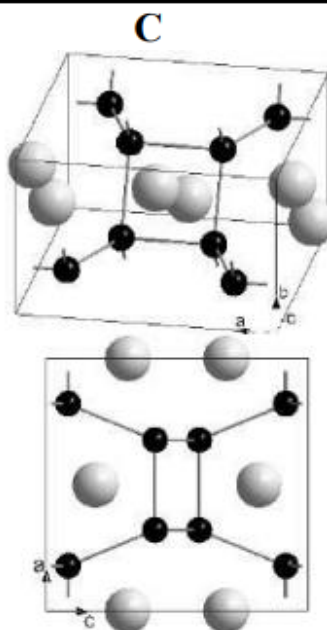
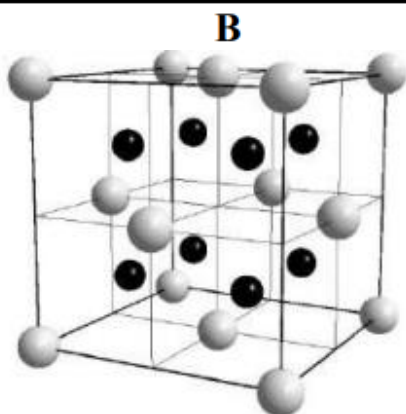
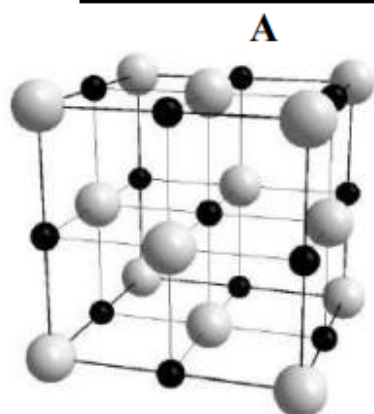
$$\underline{z = a/2}$$

Таким образом, координаты красного шара, по аналогии с черным:

$$(0.5; 0.5; 0.160) \text{ или } (0.5; 0.5; 0.840)$$

Теперь определим состав соединений структуры, которых приведены в условии задачи. В таблице ниже приведены для шариков каждого цвета число атомов данного типа на рисунке и их количество в ячейке

Доля		А		В		С		D		
		Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	К
В вершинах	1/8	8	1	0	1	1	1	8	1	
На рёбрах	1/4			12	3					
На грани	1/2	6	3			4	2			
В объёме	1			1	1	8	8	1	1	
ИТОГО:		4	4	4	8	4	8	2	8	4



$$\mathbf{A} = \text{Б}_4\text{Ч}_4 = \text{БЧ}; \quad \mathbf{B} = \text{Б}_4\text{Ч}_8 = \text{БЧ}_2; \quad \mathbf{C} = \text{Б}_4\text{Ч}_8 = \text{БЧ}_2; \quad \mathbf{D} = \text{Б}_2\text{Ч}_8\text{К}_4 = \text{К}_2\text{БЧ}_4$$

Структуры **A**, **B** и **D** ионные. В связи с этим логично предположить, что **X** – это кислород или галоген. Тогда в **Y** – двухвалентный или одновалентный металл, соответственно.

Расстояние между атомами **X** и **Y** в структуре **A** составляет $a / 2 = 3.004 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами в ионных соединениях – это сумма ионных радиусов. Если **X** – это кислород, то радиус двухзарядного катиона равен $3.004 \text{ \AA} - 1.40 \text{ \AA} \approx 1.60 \text{ \AA}$. Таких крупных катионов нет в приведенной в приложении таблице ионных радиусов.

Если **X** – галоген, то радиус однозарядного катиона:

X	F	Cl	Br	I
$r(X)$, кч=6, \AA	1.33	1.81	1.96	2.20
$r(Y)$, кч=6, \AA	1.67	1.19	1.04	0.80
A	CsF	AgCl	NaBr, AgBr	LiI

В структуре **B** черный атом находится в центре тетраэдра, таким образом расстояние между атомами **Y** и **Z** может быть вычислено по следующей формуле:

$$r(YZ) = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{5.660\sqrt{3}}{4} = 2.45 \text{ \AA}$$

Можно вычислить ионный радиус двухзарядного катиона **Z** и сопоставить с таблицей ионных радиусов:

X	F	Cl
$r(X)$, кч=4, \AA	1.31	1.75
$r(Y)$, кч=8, \AA	1.14	0.70
B	CaF₂, YbF₂, HgF₂	—

Таким образом, **X** = F, а **Y** = Cs, **A** = CsF, **B** = ZF₂, **C** = CsZ₂ (по условию задачи атомы **Z** в этом соединении связаны между собой), **D** = Cs₂ZF₄, в противном случае нарушается электронейтральность.

Плотность **D** можно выразить следующим образом:

$$\rho(\mathbf{D}) = \frac{m_{\text{я}}}{V_{\text{я}}} = \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})/N_A}{a^2 c} =$$

$$= \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})}{(6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}) \cdot (4.64 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot (14.518 \cdot 10^{-8} \text{ см})} = 5.8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

откуда

$$M(\mathbf{D}) = \frac{6.02 \cdot 4.64^2 \cdot 14.518 \cdot 5.8}{2 \cdot 10} \approx 546 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(\mathbf{Z}) \approx 546 - 133 \cdot 2 - 19 \cdot 4 = 204 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Из подходящих по размеру катионов, только ртуть имеет близкую массу.

Итого:

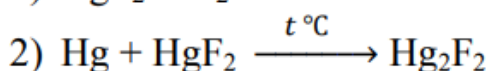
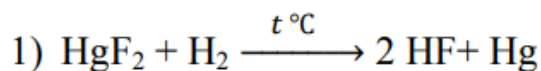
X	Y	Z	A	B	C***	D
---	---	---	---	---	------	---

*** Deiseroth, H.J., Strunck, A. and Bauhofer, W., “*RbHg₂ und CsHg₂, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit*” // Z. anorg. allg. Chem. (1988), 558: 128-136. doi:[10.1002/zaac.19885580112](https://doi.org/10.1002/zaac.19885580112)

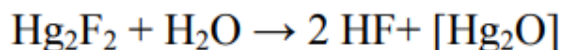
F	Cs	Hg	CsF	HgF ₂	CsHg ₂	Cs ₂ HgF ₄
---	----	----	-----	------------------	-------------------	----------------------------------

Другое соединение, содержащее Hg и F, в котором присутствуют ковалентные связи Hg-Hg – это Hg₂F₂.

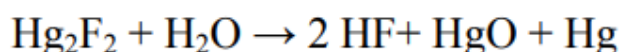
Синтез необходимо проводить в неводной среде по реакции сопропорционирования металлической ртути и HgF₂. Так как фторид ртути(II) является единственным источником ртути, металл нужно получить восстановлением:



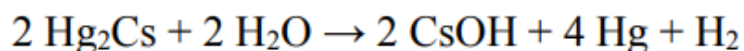
Так как Hg₂F₂ – это соль слабой кислоты и слабого основания, то она будет подвергаться гидролизу, образуя гидратированный оксид ртути(I) неустойчив и диспропорционирует:



или суммарно:



При взаимодействии интерметаллида с водой образуется ртуть и гидроксид цезия, возможно образование амальгамы цезия, но и она будет реагировать с водой, хотя и менее активно чем металлический цезий:



Система оценивания:

1.	Элементы X, Y и Z по 1 баллу (3 балла) Вещества A – D по 2 балла (8 баллов) <i>из них 1 балл за определение соотношения элементов</i> Вещество E – 1 балл Расчет плотности D – 1 балл	13 баллов
2.	Метод синтеза Hg_2F_2 – 2 балла Реакция гидролиза Hg_2F_2 – 1 балл Реакция гидролиза Hg_2Cs – 1 балл	4 балла
3.	Координаты черного атома – 1 балл Координаты красного – 2 балла	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов