

Задача 11-2

Ионное соединение **A** может быть получено при взаимодействии простых веществ элементов **M** и **P**. Вещество **A** впервые было получено в 1938 году, но до сих пор считается необычным. В 1998 году при взаимодействии стехиометрических количеств **C** (оксид **M**) и **A** при 300 °С было получено соединение **B** (*p-ция 1*).

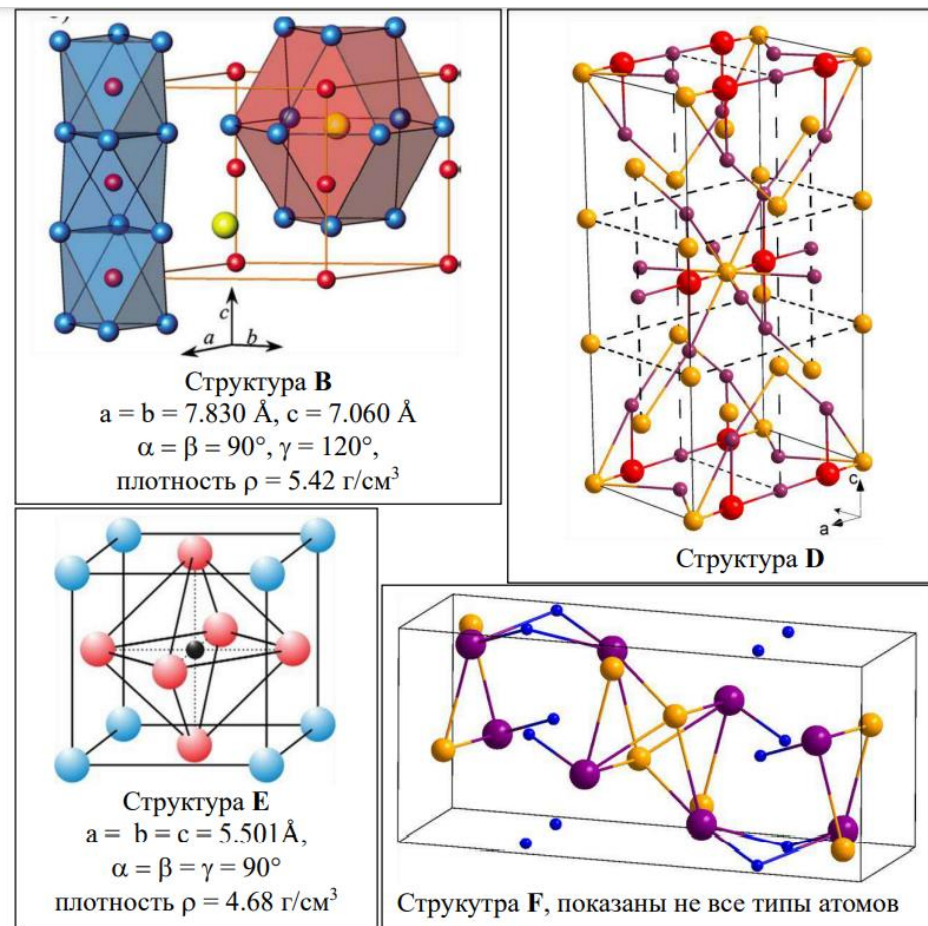
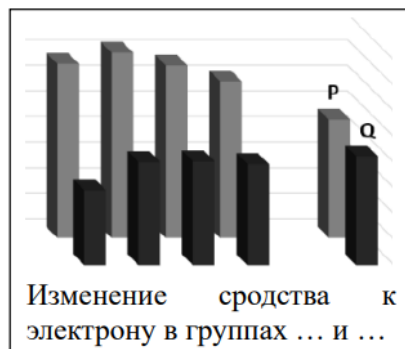
В 2000 году при взаимодействии **A**, **C** и простого вещества **P** получили ещё одно удивительное соединение **D**, в котором элемент **P** находится в 2-х степенях окисления (*p-ция 2*).

Элементы **M** и **L** находятся в одной группе, и **L** способен образовать соединение **E** такого же состава, что и **B**, но его структура несколько иная.

При перекристаллизации **A** из жидкого аммиака образуются кристаллы **F**.

Класс соединений, открытый в 1938 году, в 2003 пополнился ещё одним представителем – **G**. В состав этого соединения входят элементы **M** и **Q**. Элемент **Q** находится в соседней ячейке слева от **P** в таблице Д.И. Менделеева. Образуется **G**, как и **B**, при нагревании простых веществ при 700°С в автоклаве.

Возможность образования соединений, описанных в задаче, связывают с тем, что сродство к электрону элементов **P** и **Q** близко к ... и ... группам, соответственно, что связано с их электронным строением.



Вопросы:

1. Определите элементы **M**, **L** и **P**, **Q**, а также соединения **A** – **F**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Определите координационные числа элементов в структуре **E**, укажите степени окисления элементов. Оцените ионный радиус **P**.
3. Запишите уравнения реакций **1** и **2**.
4. Почему на рисунке структуры **F** изображены не все атомы?
5. Сходство с элементами каких групп проявляют элементы **P** и **Q**? Как это связано с электронным строением? Для соединения **G** предположите состав, ответ обоснуйте.

Имейте в виду, что цвет и размер «атомов» на разных изображениях может не совпадать. Любые совпадения случайны.

Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)

Самая простая структура у вещества **Е**, с него и начнём. Атомы в вершинах (**X**) принадлежат ячейке на $1/8$, и их 8 шт; атом в центре ячейки (**Y**) один и полностью ей принадлежит; атомы на гранях (**Z**) принадлежат ячейке на $1/2$, и их 6 шт. Таким образом, состав соединения – XYZ_3 . Один из этих атомов кислород, т.к. при синтезе используют оксид.

Вещества **В** и **Е** имеют одинаковый состав XYZ_3 , но разное строение. Определим число формульных единиц в ячейке **В**, для этого достаточно либо определить число атомов расположенных в вершинах ($8 \cdot 1/8 = 1$) и на вертикальных рёбрах ($4 \cdot 1/4 = 1$), итого атомов этого сорта 2 шт, либо число «желтых» атомов, расположенных в объёме ячейки, которых тоже 2 шт, а значит, в ячейке две формульные единицы ($Z=2$). Найдём молярную массу **В**:

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{Z} V_M \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot V_{\text{я}} \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot (c \cdot a^2 \cdot \sin(60^\circ)) \cdot \rho$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{2} 6.02 \cdot 10^{23} (7.060 \cdot 10^{-8} (7.830 \cdot 10^{-8})^2 \frac{\sqrt{3}}{2} 5.42 \approx 611.5 \text{ г/моль}$$

Если в формульную единицу входит 3 атома кислорода, то на оставшиеся два элемента приходится $611.5 - 16 \cdot 3 \approx 563.5$ г/моль. Соединение **А** было получено в 1938 году, значит оно не могло содержать трансурановых элементов, т.е. никакие два элемента не подходят под условие задачи. Таким образом, состав **В** и **Е** может быть выражен формулой XOZ_3 . В этом случае средняя молярная масса **X** и **Z** равна $(611.5 - 16)/4 \approx 149$ г/моль. Масса одного из них должна быть больше, а другого – меньше этого значения. Если предположить, что один из элементов уран (самый тяжёлый из возможных, это позволит определить нижнюю границу молярной массы для второго элемента), то масса второго должна быть больше 120 г/моль при составе UOZ_3 . Т.е. необходимо перебрать элементы от Sb до Nd, за исключением Хе, попадающие в интервал молярных масс. Кроме того, следует учитывать формальные заряды: O^{2-} , **Z** имеет положительный заряд, **X** – отрицательный, иначе заряд будет дробным, что не характерно для ионных соединений.

Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
121.76	127.6	126.905	132.91	137.33	138.91	140.12	140.91	144.24
230.22	212.7	214.785	196.77	183.51	178.77	175.14	172.77	162.78
			Au ⁻¹	~W ⁻⁴	~Hf ⁻⁷	~Lu ⁻⁷		~Dy ⁻⁷

Лучше всего подходит пара Cs⁺ – Au⁻, соединение CsAu является необычным, и для золота можно ожидать высокое сродство к электрону из-за электронной конфигурации [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹.

К тому же выводу можно прийти, используя другой подход и большее количество исходных данных. Найдём молярную массу вещества **E**:

$$M(\mathbf{E}) = V_M \cdot \rho = N_A \cdot V_A \cdot \rho = N_A \cdot a^3 \cdot \rho = 6.02 \cdot 10^{23} (5.501 \cdot 10^{-8})^3 4.68$$

$$M(\mathbf{E}) = 6.02 \cdot 10^{-1} (5.501)^3 4.68 \approx 469 \text{ г/моль}$$

B и **E** отличаются только одним элементом, а значит разница в молярной массе $\Delta M \approx 142.5$ г/моль объясняется только этим. Подобная разница не наблюдается между элементами соседних периодов, значит атомов **M** и **L** в формульной единице больше одного, т.е. **B** = **POM**₃, **E**=**POL**₃. Разница молярных масс **L** и **M** составляет примерно 47.5 г/моль. Подобная разница наблюдается между элементами 4 и 5 периодов, а также между Rb, Cs; Sr, Ba; Y и La. Далее за счёт лантанидов разница между 5 и 6 периодами почти в 2 раза больше. Если атом **L** – калий (самый лёгкий), то $M(\mathbf{P}) \approx 336$ г/моль, если **L** – иттрий (самый тяжёлый), $M(\mathbf{P}) \approx 186$ г/моль, т.е. $186 > M(\mathbf{P}) > 336$, из природных элементов **P** – это Re – Bi, Th – U.

Для перечисленных элементов вычислим по имеющимся молярным массам **B** и **E** $M(\mathbf{L})$ и $M(\mathbf{M})$:

P	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	Pa	U
$M(\mathbf{L})$	88.9	87.6	86.9	86.0	85.3(Rb)	84.1	82.9	81.9	81.3	73.7	74.0	71.7
$M(\mathbf{M})$	136	135	134	133	133(Cs)	132	130	129	129	121	121	119

Таким образом, лучше всего подходят **P** = Au, **L** = Rb, **M** = Cs.

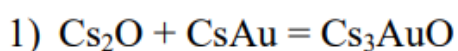
B = Cs₃AuO; **E** = Rb₃AuO. Рубидий – щелочной металл, для которого характерны низкие потенциалы ионизации и маленькая величина сродства к электрону, поэтому он имеет положительную степень окисления, а другие элементы – отрицательную: Rb¹⁺₃Au¹⁻O²⁻. Определим кч каждого из атомов.

Для этого необходимо определить, где располагается ион Au^- , а где O^{2-} .

Во-первых, радиус аниона золота больше, чем кислорода, т.к. золото находится значительно ниже в таблице Д.И. Менделеева. Во-вторых, из приведенных в таблице справочных данных видно, что ионный радиус кислорода возрастает на 0.02 при увеличении кч на 2, и для кч = 2 следует ожидать $r \approx 1.36 \text{ \AA}$, ионный радиус Rb^+ равен 1.52 \AA при кч=6 и 1.72 \AA при кч=12, а значит, расстояние Rb-O должно быть $1.36+1.52=2.88 \text{ \AA}$ или $1.38+1.72 = 3.10 \text{ \AA}$. В структуре Rb_3AuO есть 2 расстояния Rb – Э, одно из них равно $a/2 = 2.75 \text{ \AA}$, другое - $a\sqrt{2}/2 = 3.89 \text{ \AA}$. Первое значение меньше ожидаемого для ионной связи Rb-O, что можно объяснить ковалентным вкладом, второе значительно больше и относится к связи Rb-Au. Поэтому кч(**Au** по **Rb**) = 12; кч(**O** по **Rb**) = 6; кч(**Rb** по **Au**) = 4; кч(**Rb** по **O**) = 2.

Длина связи Rb-Au позволяет оценить ионный радиус аниона Au^- : $3.89 - 1.72 \approx 2.2 \text{ \AA}$

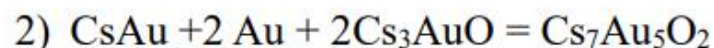
Нам почти ничего не известно про соединение **A**. Однако при взаимодействии **A** с Cs_2O образуется Cs_3AuO , значит бинарное соединение **A** имеет состав CsAu :



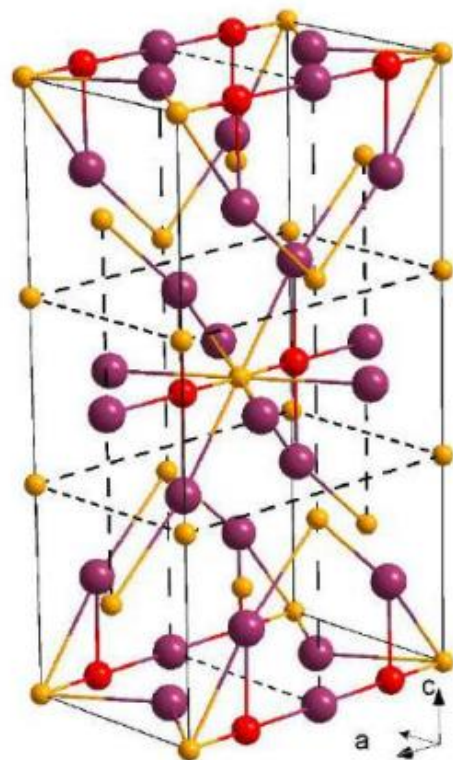
При его перекристаллизации образуется сольват: $\mathbf{F} = \text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$ (соотношение $\text{Cs}:\text{Au}:\text{N} = 1:1:1$ может быть рассчитано из изображения структуры). На рисунке не показаны атомы водорода, т.к. в электронной оболочке этих атомов минимальное число электронов, и они слабо отражают рентгеновское излучение. Так как рентгеноструктурный анализ основан на дифракции рентгеновских лучей, атомы водорода практически не видны, особенно на фоне таких атомов как Au и Cs.

Для определения состава **D** необходимо определить число атомов Cs, Au и O в ячейке. Так как неизвестно, как раскрашены атомы на картинке, сначала назовём их **X,Y,Z**. В вершинах ячейки располагаются атомы **X** ($8 \cdot 1/8=1$), атомы того же сорта располагаются на рёбрах ($8 \cdot 1/4=2$), на гранях ($8 \cdot 1/2=4$) и в объёме ячейки (3). Итого 10 атомов **X**. В центре рёбер основания ячейки располагаются атомы **Y** ($4 \cdot 1/4=1$), такие же атомы располагаются на гранях ($18 \cdot 1/2=9$) и в объёме

ячейки (4). Итого 14 атомов **Y**. Оставшиеся атомы **Z** располагаются на рёбрах ($8 \cdot \frac{1}{4} = 2$) и в объёме (2). Итого 4 атома **Z**. Тогда состав соединения **D** может быть выражен формулой $X_5Y_7Z_2$. Согласно условию, это соединение получают при взаимодействии $CsAu + Au + Cs_3AuO$, логично предположить, что **Z** – это кислород (его меньше всего), тогда для соблюдения стехиометрии **X** – Au, а **Y** – Cs.



Элемент **Q** располагается слева от Au в таблице Д.И.Менделеева, значит это платина. **Q** = Pt.



M	L	P	Q		A	B	C	D	E	F
Cs	Rb	Au	Pt		CsAu	Cs ₃ AuO	Cs ₂ O	Cs ₇ Au ₅ O ₂	Rb ₃ AuO	CsAu·NH ₃

Золото в соединениях с цезием проявляет степень окисления -1 , что роднит его с галогенами, которым не хватает до оболочки инертного газа 1 электрона. Атому золота также не хватает одного электрона до сферической оболочки $5d^{10}6s^2$. В таком случае платина должна быть похожа на халькогены, и тогда состав **G** = Cs₂Pt.

Система оценивания:

1	Элементы M, L, P, Q по 1 баллу Вещества A – F по 1 баллу <i>Ответ без обоснования - 0 баллов</i>	10 баллов
2	Координационные числа по 0.5 балла Степени окисления по 0.5 балла Ионный радиус – 1 балл	4 балла
3	Реакции 1 и 2 по 1 баллу	2 балла
4	Любое разумное объяснение, связанное с дифракцией на электронных оболочках	1 балл
5	Указание на галогены и халькогены – 1 балл Связь с электронным строением – 1 балл Состав G с обоснованием – 1 балл	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		