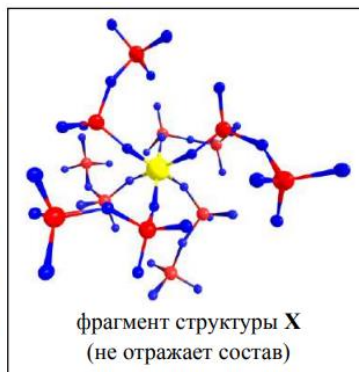


#### Задача 9-4

Вещества **X**, **Y** и **Z** имеют схожую структуру и содержат в своем составе два элемента третьего периода Э<sub>1</sub> и Э<sub>2</sub>.

Вещество **X** впервые было получено в 1883 году в ходе изучения устойчивости материалов химического оборудования к воздействию агрессивных сред. Вещество **X** получают из тонко измельченного порошка вещества **A**, который смешивают с избытком вещества **B** и нагревают. Сначала образуется вязкий прозрачный раствор,



из которого при длительном нагревании кристаллизуется бесцветный осадок **X**.

Для анализа порошок **X** отделяют от избытка **B** промыванием в кипящей воде. Далее осадок сушат, сплавляют с NaOH (*р-ция 1*), растворяют плав в воде. При подкислении полученного раствора соляной кислотой образуется белый студенистый осадок (*р-ция 2*), который при прокаливании превращается в **A** (*р-ция 3*). При нейтрализации подкисленного раствора аммиаком и добавлении избытка раствора нитрата серебра выпадает желтый осадок **C** (*р-ция 4*). Ниже приведены результаты количественного анализа:

В-ва	<b>X</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
Массы сухих веществ, г	0.6684	0.1988	2.7697

Вещество **Y** можно получить по следующей методике:

40.00 г 85%-ного водного раствора **D** выдерживают при 120 °С, а затем добавляют тонкий порошок **A**. Полученную смесь нагревают при 300 °С, а затем отжигают при 1000 °С для кристаллизации. В результате образуется 42.00 г вещества **Y**, которое анализируют аналогично **X**. Результаты анализа **Y** приведены в таблице:

В-ва	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
Массы сухих веществ, г	0.4456	0.1843	1.5409

Вещество **Z** было получено случайно в 2005 году из-за того, что исходные вещества **Y** и **A** взятые для синтеза не были в достаточной степени высушены. В дальнейшем для его получения брали эквимольные количества хорошо высушенных веществ **Y** и **A** и в 3 раза большее количество H<sub>2</sub>O, далее смесь выдерживали под давлением 8.3 ГПа при 1000 °С (*р-ция 5*). Вещество **Z** – единственный продукт реакции, после резкого охлаждения **Z** устойчиво при нормальном давлении. На формульную единицу **Z** приходится два атома элементов третьего периода.

Известно, что вещество **B** образуется при длительном выдерживании 85%-ного раствора **D** при 300 °С, потеря массы при этом составляет ~30.6%.

#### **Вопросы:**

1. Определите элементы Э<sub>1</sub> и Э<sub>2</sub>, состав неизвестных веществ **X**, **Y** и **Z**, а также **A** – **D**. Ответ обоснуйте, там, где это возможно, состав подтвердите расчетами.
2. Запишите уравнения реакций (1 – 5).
3. Предскажите координационные числа (6 или 4) элементов 3-го периода в структуре соединения **Y**.

## Решение задачи 9-4 (автор: Птицын А.Д.)

1. Рассчитаем массу вещества **D**, взятого для синтеза **Y**:

---

\* Дисперсионные – взаимодействия между частицами за счет образования мгновенных диполей.

† Поляризуемость характеризует способность образования диполя нейтральной частицей в электрическом поле. В слабых электрических полях наведённый дипольный момент пропорционален напряжённости электрического поля:  $\mu = \alpha_e E$ , где коэффициент  $\alpha_e$  – количественная мера поляризуемости.

$$m(\mathbf{D}) = 40 \cdot 0.85 = 34 \text{ г.}$$

При этом образуется 42 г **Y**. Т.е. анализируемая навеска вещества может быть получена из  $\frac{34}{42} \cdot 0.4456 = 0.3607$  г вещества **D**. Известно также, что оно превращается в желтый осадок (вещество **C**), который может быть или иодидом или фосфатом серебра.

В случае иодида:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{1.5409}{234.78} = 6.56 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{6.56 \cdot 10^{-3}} = 54.98 \text{ г/моль} < 126.9 \text{ г/моль} = M(\text{I}), \text{ чего не может быть.}$$

В случае фосфата серебра:

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом фосфора:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{3.68 \cdot 10^{-3}} \approx 98 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует } \textbf{фосфорной кислоте}.$$

Из условия известно, что при нагревании раствора фосфорной кислоты (**D**) образуется вещество **B**, причем потеря массы составляет ~30.6%. Из них 15% - это вода, т.к. раствор 85%-ный, а остальное (15.6%) – потеря воды при разложении фосфорной кислоты, важно понимать что это доля от исходной массы, для того, чтобы вычислить долю от массы фосфорной кислоты необходимо  $\frac{0.156}{0.85} = 0.184$ . Т.к. молярная масса кислоты составляет 98 г/моль, потеря массы –  $0.184 \cdot 98 = 18$  г/моль, что соответствует отщеплению одной молекулы воды с образованием *метафосфорной кислоты* (вещество **B**).

Теперь рассмотрим вещество **X**, которое содержит два элемента третьего периода, один из которых – это фосфор. Второй элемент вводится в виде белого порошка **A**. Вещество **A**, образующееся при прокаливании студенистого осадка, выпадающего при нейтрализации раствора, скорее всего является оксидом кремния или алюминия, т.к. выпадает из щелочного раствора.

Судя по изображению в структуре **X** присутствуют фрагменты  $\{\text{Э}_2\text{O}_7\}$  (наличие кислорода следует из того, что в качестве исходного вещества используют метафосфорную кислоту). Так как для фосфора характерно образование подобного аниона,  $\{\text{P}_2\text{O}_7\}^{4-}$ , рассмотрим возможные варианты. Из рисунка не следует стехиометрия, поэтому заряд катиона вычислить из имеющихся данных мы не можем. Количество вещества фосфора в анализируемой навеске **X**:

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{2.7697}{418.58} = 6.62 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Рассмотрим оба варианта (кремний и алюминий):

<b>A</b>	$\nu_A = \frac{0.1988}{M(A)}$ , ммоль	$\nu_P / \nu_A$	$M(\text{X})$ , г/моль на 1 моль <b>A</b>	Состав соединения <b>X</b>
SiO <sub>2</sub>	3.31	2.00	202	<b>SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>‡</sup></b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95	3.39	343	—

Определим теперь состав **Y** на основании результатов анализа:

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Si}) = \nu(\text{SiO}_2) = \frac{0.1843}{60.084} = 3.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$



Для определения числа атомов кремния и фосфора в формульной единице представим число атомов фосфора в виде  $\frac{3.68}{3.07} \cdot n$ , где  $n$  – число атомов кремния. Перебором  $n$  получаем, что при  $n = 5$ ,  $\frac{3.68}{3.07} \cdot n = 5.99$ , т.е. на формульную единицу приходится 5 атомов кремния и 6 атомов фосфора. Молярная масса:

$$M(Y) = \frac{0.4456}{3.68 \cdot 10^{-3}} \cdot 6 = 726.5 \text{ г/моль},$$

что соответствует формуле  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6^{\ddagger}$  или  $\text{Si}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ .

Вещество **Z** образуется при взаимодействии эквимольных количеств  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{SiO}_2$ , т.е. число атомов фосфора и кремния становится равным, по условию на формульную единицу приходится по одному атому фосфора и

---

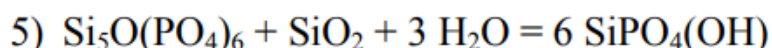
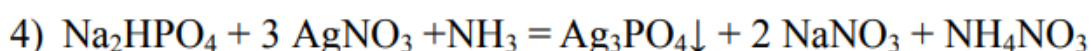
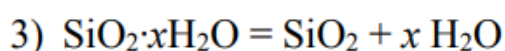
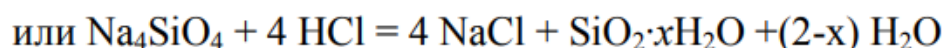
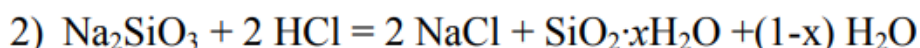
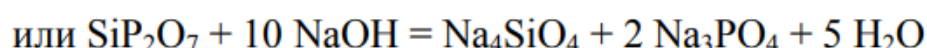
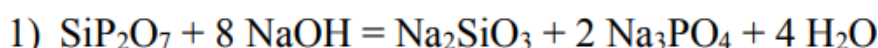
$\ddagger$  K. Huttner. *Über die Einwirkung der Phosphorsaure auf Kieselsaure und Silikatglaser* // Z AAC **59**, 216 – 224 (1908)

§ Poojary, D.M., Borade, R.B., Clearfield, A., *Structural characterization of silicon orthophosphate* // Inorg. Chim. Acta **208**, 23 – 29 (1993)

кремния, при этом число атомов кислорода  $25+2 = 27$  не кратно 6, т.е. необходимо добавить 3 молекулы воды (см. уравнение реакции 5)  $\text{Z} = \text{SiPO}_4(\text{OH})^{**}$ .

X	Y	Z	A	B	C	D
$\text{SiP}_2\text{O}_7$	$\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	$\text{SiPO}_4(\text{OH})$	$\text{SiO}_2$	$\text{HPO}_3$	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$

## 2. Уравнения реакций:



4. В структуре вещества **Y** фосфор находится в тетраэдрическом окружении, а кремний и в тетраэдрическом, и в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Это можно понять, если сосчитать количество «концевых» атомов кислорода в фосфатных группах и прибавить валентность атома кислорода:  $6 \cdot 3 + 2 = 20$ , т.е. в среднем на 1 атом кремния должно приходиться 5 связей, а т.к. в условии предложен выбор между 4 и 6, то половина атомов кремния имеет  $kч = 6$ , а половина –  $kч = 4$ .

**Система оценивания:**

1	Элементы Э <sub>1</sub> и Э <sub>2</sub> по 1 баллу	2 балла
	Вещества X, Y и Z по 1 балл	3 балла
	Вещества A – D по 1.5 балла	6 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1.5 балла	7.5 баллов
3	Координационные число P - 0.5 балла	1.5 балла
	Координационные числа Si – 1 балл	
ИТОГО: 20 баллов		

---

<sup>\*\*</sup> L. A. Stearns, T. L. Groy, K. Leinenweber, *High-pressure synthesis and crystal structure of silicon phosphate hydroxide, SiPO<sub>4</sub>(OH)* //J. Solid State Chem., **178**, 2594 – 2601 (2005)