

Образовательный центр «Сириус»

Х Химическая
образовательная
программа

Тема номера:

Теллур

Образовательный
центр «Сириус»

X Химическая образовательная программа

1 - 24 апреля 2022

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Денис Ратников

Дизайн-макет и вёрстка:

Святослав Сайко
Денис Ратников

Иллюстрации:

Святослав Сайко
Денис Ратников

Фотографии:

Алексей Складчиков
Андрей Дроздов
Сергей Старых
Вадим Ерёмин
Елизавета Семёнова
Максим Андреев

Авторы статей:

Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Вадим Трефилов
Елизавета Семёнова
Максим Андреев
Никита Крысанов
Сергей Старых

А 0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 А 1 Вступительное слово

11 А 2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 В 1 О финальном этапе Всероссийской олимпиады по химии 2022 года

21 В 2 Задачи преподавателей

25 В 3 Задачи победителей конкурса

30 Теория

31 С 1 Знакомьтесь: теллур

39 С 2 Кислые соли

47 С 3 Основы кристаллического строения твёрдых тел

56 Практикум

57 D 1 Химия теллура

65 D 2 Беталаины как природные индикаторы в пищевых соках

74 Не только о химии

75 E 1 История одной медали

79 E 2 Теллур в филателии

81 Ответы



Вступительное слово

Дорогие друзья!

Вот и подошла к завершению наша химическая образовательная программа. На ней вы прослушали лекции, потрудились на семинарах и тренингах по решению задач, приобрели и усовершенствовали экспериментальные навыки работы с веществами на практических занятиях в лаборатории. В проведении образовательной программы приняли участие преподаватели, аспиранты и студенты химического факультета и факультета фундаментальной медицины МГУ, тренеры региональных команд по химии из Татарстана и Москвы, преподаватели школы Центра педагогического мастерства. В реализации практико-ориентированных задач участвовали сотрудники Художественно-промышленной академии имени С.Г. Строганова.

Быстро и незаметно пролетело время. И, надеюсь, что оно не прошло для вас даром. Многие из вас были приглашены на программу по результатам химических олимпиад – регионального этапа Всероссийской олимпиады школьников и олимпиад первого уровня. Лишь учащиеся восьмого класса проходили особый очный отбор, заключавшийся в решении задач сначала на дистанционном, а затем на очном туре. Мы надеемся, что приобретенные вами знания лягут в основу дальнейшей подготовки к олимпиадам и приведут вас к новым победам, в том числе и на заключительном этапе Всероссийской олимпиады

школьников по химии в 2023 году. Но эта подготовка должна происходить постоянно, а не только в часы занятий в Сириусе. Читайте книги и учебники, побольше записывайте, решайте и анализируйте задачи разного уровня сложности.

К 10-й образовательной программе были подготовлены новое издание химического практикума и сборник лучших задач участников 8-й и 9-й Химических образовательных программ, проведенных нами в 2021 году. Ваши задачи, представленные на конференции «Составляем олимпиаду сами», оказались не менее интересными и оригинальными, чем те, которые были составлены вашими предшественниками. Они непременно попадут в следующий сборник, составление которого уже началось.

О днях, проведенных в Сириусе, вам напомнит и наш журнал, который вы держите в руках. Он уже стал периодическим изданием Образовательного центра. Темой его десятого номера выбран химический элемент 16 группы теллур, являющийся аналогом серы и селена. В рубрике «теория» представлена заметка о недавно завершившемся финальном этапе ВсОШ-2022, в которой представлена любопытная статистика и приведены несколько задач. Другая статья рассказывает о кислых солях. Рубрика «практикум» содержит интересные материалы по химии теллура и описывает опыты по использованию рас-

тительных соков как кислотно-основных индикаторов. Традиционными для журнала являются подборки задач участников и преподавателей 10-й образовательной программы. Решая их, вы получите истинное интеллектуальное удовольствие!

Желаем вам успехов в изучении химии и ждем вас в Сириусе снова!

Руководители 10-й Химической образовательной программы
А.А. Дроздов
В.Е. Еремин







Конкурс фотографий



Олеся Аксёнова, Наука - 4



Виноградова Валерия, Наука - 1



Иван Исаев, Наука - 3



Виноградова Валерия,
Наука - 1



Павлова Полина,
Наука - 1



Иван Исаев, Наука - 3



Цурина Мария, Наука - 4

Сириус – это интересные экскурсии, классные преподаватели, шестизраковое питание и крутые лягушки

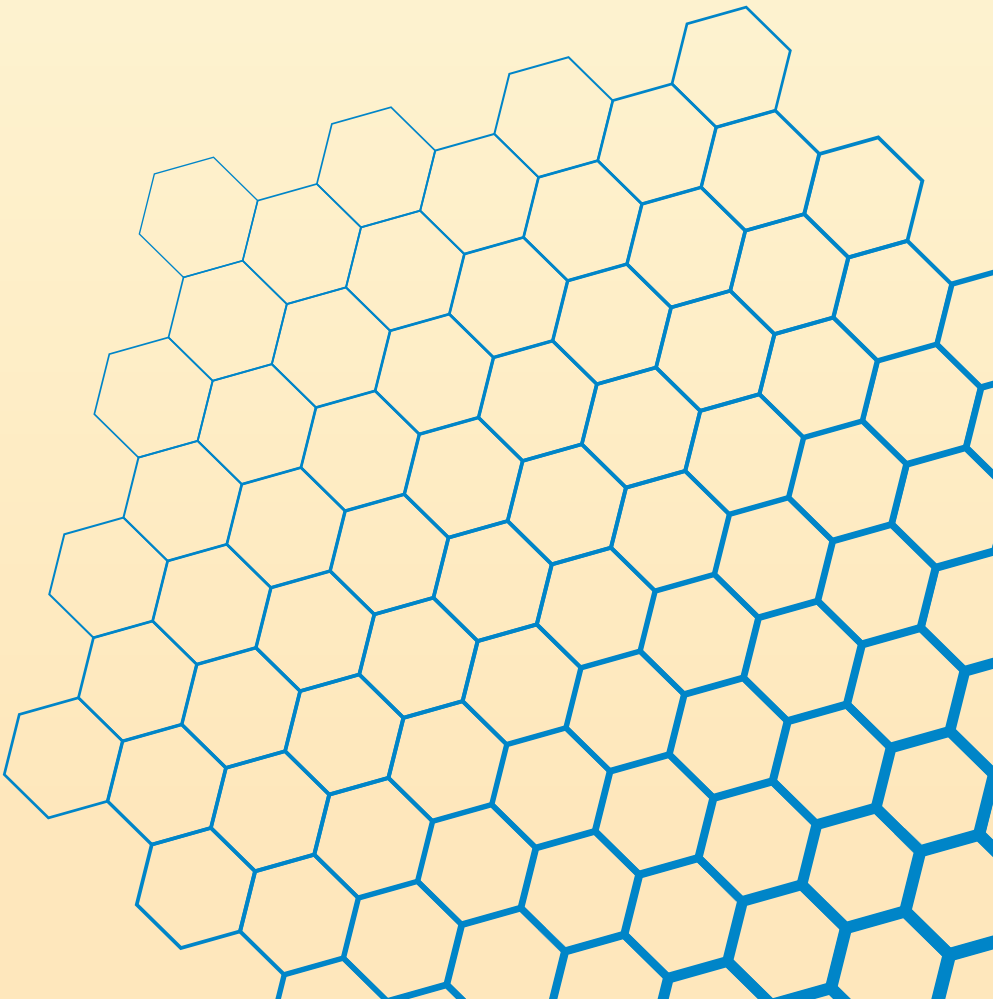
Мария Михань, Новосибирск

**Сириус— это новые возможности, идеи,
опыт, шестиразовое питание**

Валерия Виноградова, г. Котлас

**В Сириусе можно научиться чему-то
новому, параллельно переводя дух
от рутинной работы и заводя новые
знакомства**

Евгений Попов, Москва





О финальном этапе Всероссийской олимпиады по химии 2022 года

Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель X химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук, член жюри финального этапа ВсОШ-2022

18-24 марта состоялся финальный этап очередной, 57-й Всероссийской олимпиады школьников по химии. Как и год назад, он прошел в привычном, полноценном, «живом» формате, в три тура. Лучших юных химиков России принимала Москва, всего второй раз в истории, первый был в 1965 году. Организатором выступил Российский университет дружбы народов (РУДН), а главная нагрузка пришлась на его химиков – сотрудников факультета физико-математических и естественных наук.

Олимпиада запомнилась яркими и увлекательными церемониями открытия и закрытия, а также тем, что экспериментальные туры для каждого из трех классов были разделены по времени – в утренние часы для 9 и 11 классов и после обеда для 10 класса. Понятно, что это было вызвано

ограничениями по числу рабочих мест в лабораториях.



Рис. 1. Открытие

Число участников оказалось рекордным – 294, причем во всех классах 9-11 их было почти поров-

Таблица 1. Результаты финального этапа ВсОШ-2021

Класс	Число участников	Число победителей	Число призеров	Средний балл			
				1 теор. тур (100)	2 теор. тур (100)	Эксп. тур (80)	Сумма (280)
9	94	8	31	37.35	34.36	72.25	143.95
10	98	7	36	33.79	46.47	69.76	150.02
11	102	11	54	55.38	60.27	64.76	180.75
Всего	294	26	121				

ну. Статистические данные по числу участников, победителей и призеров, а также средние баллы по турам и по классам приведены в таблице 1. Во всех классах баллы заметно выросли по сравнению с прошлогодними, особенно в 9-м классе, что говорит и о хорошей, профессиональной подготовке участников, и о значительно более адекватных заданиях (исключение – см. ниже). Кроме того, региональный этап был проведен по всем правилам, поэтому случайных участников, таких как в 2021-м году, на этот раз на финальном этапе не оказалось. Число победителей и призеров составило ровно половину от общего числа. (По правилам, оно не должно превышать 45%, но от числа приглашенных на финальный этап, а не от числа реальных участников).

В таблице 2 приведены граничные баллы между победителями и призерами, а также между призерами и участниками. 9 и 10 классы показали примерно одинаковые результаты, а у 11-го они, как обычно, самые высокие.

Научное содержание Олимпиады было традиционным. В первом, обязательном туре участникам было предложено 5 задач (по 20 баллов), в туре по выбору надо было решить 4 задачи (по 25 баллов) – 9-классникам из двух разделов химии, 10-классникам из трех, а 11-классникам засчитывалось по одной задаче из четырех разделов – неорганической, органической, физической химии, химии и жизни.

Экспериментальный тур также был традиционным. В 9-м классе надо было распознать 8 неор-

ганических солей, используя три дополнительных реактива, и описать их свойства и качественные реакции. 10-й и 11-й классы решали задачи по аналитической химии: 10-й класс с помощью титрования определял концентрации кислых фосфатов в растворе, а 11-й класс проводил качественный анализ сахаров и титриметрически определял содержание молочной кислоты в растворе. Во всех экспериментальных заданиях были теоретические вопросы, с которыми, как видно из таблицы 1, хуже всего справился 11 класс.



Рис. 2. Игнатий Тарабрин - абсолютный победитель в 11 классе

Для того, чтобы вы могли сами оценить уровень сложности прошедшего финального этапа, приведем тексты трех задач – по одной из важнейших разделов химии. Ответы – в конце журнала. Тексты заданий с решениями будут выложены в ближайшее время на страничке химфака МГУ: <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

Желаем вам удовольствия от решения задач и побед на будущем Всеросе!



Таблица 2. Граничные баллы победителей и призеров (максимум – 280)

Класс	Победитель. Высший балл	Победитель. Низший балл	Призер. Высший балл	Призер. Низший балл
9	238.0	201.5	196.5	153.5
10	240.0	209.0	205.5	160.25
11	252.75	238.0	235.5	175.5

Задача 10-3 обязательный тур

средний балл – 0.81(!) из 20, максимальный балл – 9

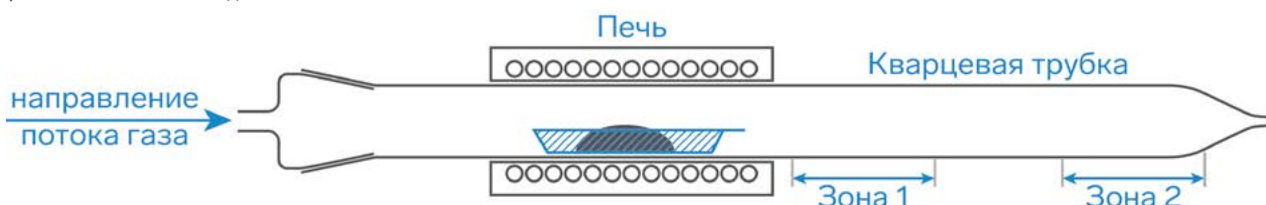


Рис.3 . Кварцевый реактор в трубчатой печи

С твердым бесцветным кристаллическим веществом X провели ряд опытов. Для этого навески этого вещества помещали в лодочку внутри трубчатой печи (см. рисунок 3), в которой постепенно повышали температуру, доводя ее до указанной.

Затем печь охлаждали в инертной атмосфере, лодочку вынимали и фиксировали изменение массы. В ходе описанных опытов материал лодочки никак не изменяется. Было проведено 6 опытов, отличающихся газовой атмосферой внутри печи и максимальной температурой нагрева. В опыте 4 в печь в токе нагретого инертного газа подавали пары серы. Результаты опытов сведены в таблицу 3.

Вопросы:

1. Определите состав соединений, остающихся в лодочке после проведения опытов 2 – 6, состав коричневых кристаллов в опыте 1, а также вещество X. Ответ подтвердите расчётами.
2. Запишите уравнения реакций, протекающих в опытах 1 – 6.
3. Запишите уравнения реакций, последовательно происходящих в водном растворе вещества X при постепенном добавлении хлорной воды. Какова будет окраска конечного раствора?

Таблица 3. Результаты проведенных опытов

№ опыта	Условия	изменение массы, %	Наблюдения		
			остаток в лодочке	Зона 1	Зона 2
1	Cl ₂ 800°C	-100	—	коричневые кристаллы	оранжевые кристаллы
2	O ₂ 1200°C	-83.7	черный	—	тёмно-серые кристаллы
3	H ₂ 500°C	-88.2	серый	—	тёмно-серые кристаллы
4	Ar, S 300°C	-81.4	черный	—	тёмно-серые и жёлтые кристаллы
5	HF 800°C	-80.2	белый	—	тёмно-серые кристаллы
6	Ar 200°C	-34.6	белый*	—	—

Задача 11-4 обязательный тур

средний балл – 11.36 из 20, максимальный балл – 20

В органическом синтезе существует много методов построения функционализированных циклопентановых систем. Первые такие методы основывались на модификации ацетоуксусного и малонового эфиров. Примеры использования этих методов приведены ниже. Учтите, что при нагревании вещества **C** в щелочном растворе иода выпадает жёлтый осадок **G**.

1. Расшифруйте представленные схемы на рисунке 4, изобразив структурные формулы веществ **A – G**.

Более популярный метод получения циклопентановых систем основан на замыкании дикетонов с помощью реакций конденсации. Такой подход использовался при синтезе диастерео-

мерных сесквитерпенов (\pm)-акорона и (\pm)-изоакорона из 4-метилциклогекс-3-енкарбальдегида американскими учёными в 1978 году. Схема этого синтеза приведена на рисунке 5.

2. Изобразите структурные формулы веществ **H – L** и (\pm)-акорона без учёта стереохимии.

В начале 1970-х годов Посоном и Кхандом были проведены исследования аддуктов алкинов с простейшим карбонилем кобальта $\text{Co}_x(\text{CO})_y$. Из таких аддуктов можно получать важные соединения по реакции, названной в честь этих исследователей. Например, из этилена и гептина-1 с выходом 48% можно получить вещество **M**, содержащее пятичленный цикл – предшественник важного для пар-

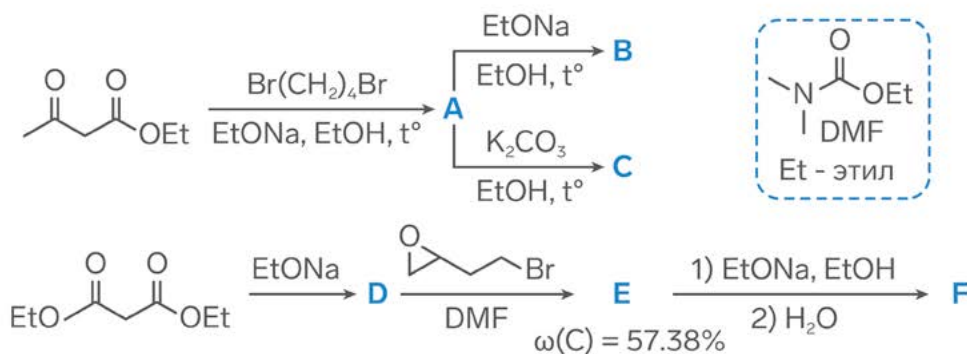


Рис. 4.

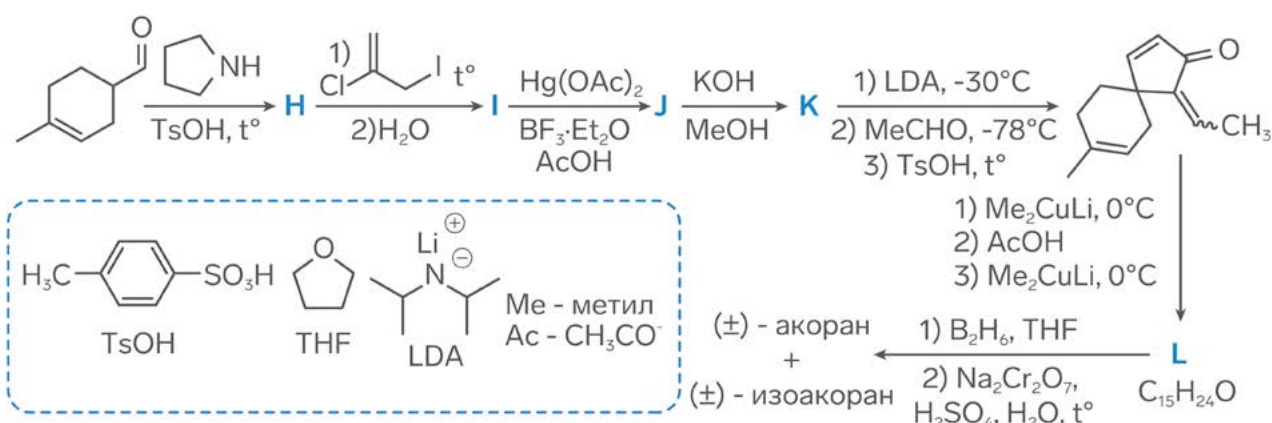


Рис. 5.

фюмерной промышленности душистого вещества метилдигидроjasмоната

3. Определите индексы x и y в формуле простейшего карбонила кобальта, зная,

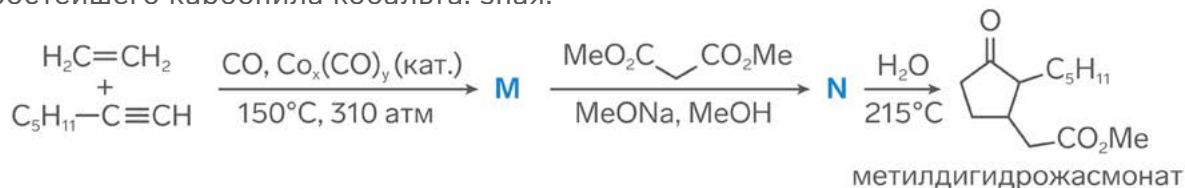


Рис. 6.

что он удовлетворяет правилу 18 электронов.

4. Изобразите структурные формулы веществ **M** и **N**.

Задача ФХ-1 тур по выбору

Физхимия без чисел. Самая простая реакция

средний балл – 13.3 из 25, максимальный балл – 25

Физхимия без чисел – это уравнения, функции и графики. Они характеризуют зависимость свойств химических систем от существенных параметров, в первую очередь, температуры и времени.

Рассмотрим обратимую реакцию изомеризации $A \rightleftharpoons P$, протекающую при постоянной температуре, с поглощением теплоты и увеличением энтропии. Известно, что ΔH^0 и ΔS^0 реакции не зависят от температуры, а вначале в системе присутствовал только изомер А. Константу равновесия обозначим K , а температуру, при которой в равновесии количества изомеров равны, T_* .

Вопросы:

1. Как связана T_* с термодинамическими функциями реакции? Приведите выкладки.
2. Найдите равновесную долю продукта, χ_P . Приведите выкладки.
3. Как зависит равновесная доля χ_P от температуры? Изобразите качественно график функции $\chi_P(T)$ в диапазоне температур от $T \ll T_*$ до $T \gg T_*$. Объясните особенности графика.

4. Чему равно предельное значение χ_P при очень высокой температуре? Приведите выкладки.

5. При какой температуре – очень высокой или очень низкой – реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой? Объясните.

6. Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow P$ выберите любую степень превращения вещества А (обозначьте ее переменной x или выберите число, какое хотите) и определите, как зависит время t_x , за которое будет достигнута эта степень превращения, от температуры. Предложите координаты, в которых эта зависимость будет линейной, и постройте соответствующий график. Чему равен тангенс угла наклона прямой?

7. В ходе реакции термодинамические функции системы изменяются и, значит, зависят от времени. Для реакции $A \rightarrow P$ (неважно, обратимой или необратимой) постройте качественный график зависимости полной энергии Гиббса системы $A + P$ от времени. Начальное значение можно выбрать произвольным, поскольку у энергии Гиббса нет единой точки отсчета. Объясните вид графика.



Задачи преподавателей

Подбор и
редактирование
задач:

Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель X химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель X химической образовательной программы, доцент МГУ имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук

Задача 1

Крысанов Никита
Сергеевич

Простое вещество **X** является красивым лёгким серебристым металлом, проявляющим в соединениях в основном степень окисления +3. Он применяется во многих областях современной жизни – начиная от оптики и заканчивая созданием различных сплавов.

С образцом металла **X** в лаборатории провели небольшой эксперимент. Сначала его растворили в соляной кислоте, при этом образовался бесцветный раствор соединения **A** (реакция 1). При добавлении к нему водного раствора аммиака выпадает белый осадок вещества **B** (реакция 2), который при нагревании до высокой температуры превращается в крайне тугоплавкий оксид **C** (реакция 3). Вещество **B** также легко растворяется и в концентрированном растворе едкого кали, при этом образуется бесцветный раствор комплексного соединения **D** (реакция 4).

При добавлении к раствору **A** фторида калия образуется белый осадок соединения **E** (реакция 5), из которого восстановлением металлическим кальцием иногда получают чистый металл (реакция 6).

1. Определите формулы веществ **A – E**, если известно, что для получения 1,00 г металла в теории требуется 2,27 г вещества **E**
2. Напишите уравнения реакций 1-6
3. Назовите соединения **A** и **D** по номенклатуре IUPAC

Задача 2

Курамшин Булат
Камилевич

Бутан, C_4H_{10} – алкан линейного строения, газообразный при нормальных условиях. Основные области его применения – горючее, хладагент, сжиженный газ, синтез иных углеводородов и их производных.

Нормальная точка кипения бутана (то есть температура кипения, при которой давление паров бутана над жидким бутаном в равновесии равно 1 атм и $\Delta G_{исп}^\circ = 0$) составляет $-0.5^\circ C$, а у его изомера изобутана – $-11.7^\circ C$. Энтальпия испарения обычного бутана составляет 21.07 кДж/моль.

1. Считая, что изменения энтропии испарения обоих веществ одинаковы, рассчитайте $\Delta S_{исп}^\circ$ и $\Delta H_{исп}^\circ$ изобутана.

Изомеризация бутана в изобутан происходит в присутствии катализаторов, являющихся кислотами Льюиса. Запишем уравнение реакции изомеризации в виде:



Константа равновесия этой реакции при 500 К равна 0.22, а $\Delta_r H^\circ = -8.8$ кДж/моль.

2. При каких условиях лучше получать изобутан: при более низких температурах или при более высоких? Кратко объясните.

3. При каких условиях лучше получать бутан: в реакторе высокого давления или пониженного? Кратко объясните.

4. Рассчитайте $\Delta_r S^\circ$ процесса изомеризации и $S^\circ(n-C_4H_{10(r.)})$, $S^\circ(n-C_4H_{10(ж.)})$, если мольная энтропия жидкого изобутана равна 200 Дж/(моль·К).

5. Какими установятся мольные доли газов в сосуде, если внести в сосуд с хлоридом алю-

འབྲུག་ཅན་དན་བཀོད་པའི་རྣམས་ལ་འབ་ནང་།
དཔལ་ལུགས་གཉིས་བསྟན་སྲིད་གྲུབ་པའི་མགོན་།
Песня, широко известная в узких кругах

миния при 500 К 10 г бутана?

Бутан (энтальпия сгорания -2868 кДж/моль, плотность жидкого бутана равна 0.580 г/см³) в сжиженном состоянии в смеси с пропаном используется в быту как газ в баллонах. Баллон с жидкой смесью бутана и пропана (C_3H_8 , энтальпия сгорания -2219 кДж/моль, плотность жидкого пропана равна 0.493 г/см³). Баллон изначально заполнен жидкой смесью плотностью 0.510 г/см³ и объёмом 20.0 л. После его использования уровень жидкой смеси в баллоне понизился на 2.85 л, а плотность повысилась до 0.512 г/см³.

6. Определите:

- мольные доли бутана и пропана в жидкой смеси до использования баллона, считая, что объёмы жидких бутана и пропана при образовании их смеси суммируются;
- общее количество теплоты, выделившееся при сгорании испарившейся порции смеси;
- как изменяется теплота сгорания 1 л смеси со временем при использовании баллона: увеличивается, уменьшается или не изменяется?

7. Как вы думаете, откуда взяты строки эпиграфа?



Задача 3

Ларионов Владислав
Иванович

Вероятно, каждый из вас хоть раз пробовал кедровые орешки. Но что, если я вам скажу, что эти орешки добыты вовсе не из кедра, а из сосны кедровой сибирской (лат. *Pinus sibirica*)? Как же так вышло, спросите вы? Дело в том, что в эпоху парусного флота корабли строили из кедра, т.к. это была самая лучшая древесина для кораблестроения. Кедр являлся стратегическим сырьем, и страна, обладающая кедровыми лесами, имела существенный источник пополнения бюджета. Петру I не давало покоя, что велика его держава, только вот кедров в ней нет — одни ёлки да берёзы. И пришла ему в голову гениальная идея. Московский царь приказал своим ученым сибирскую сосну официально назвать «сибирским кедром». Так и оказалось, что в один день вся Сибирь стала питомником некоего уникального «сибирского кедра», который... стали продавать за границу по цене ливанского кедра.

1. Назовите годы правления Петра I.

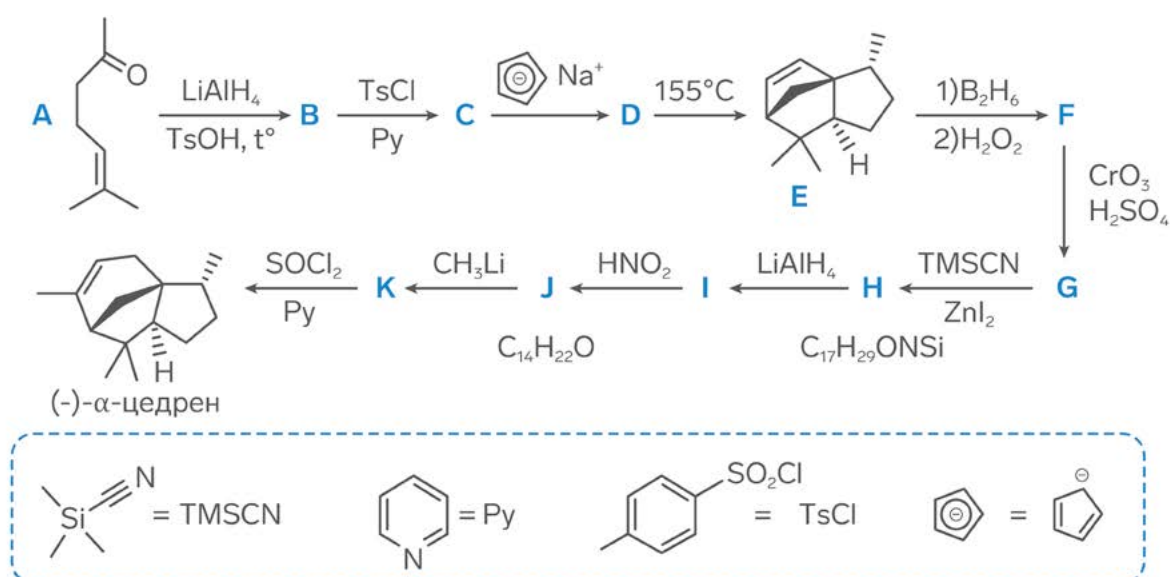
Одним из веществ, которое придает запах кедровому маслу, является (-)- α -cedrene

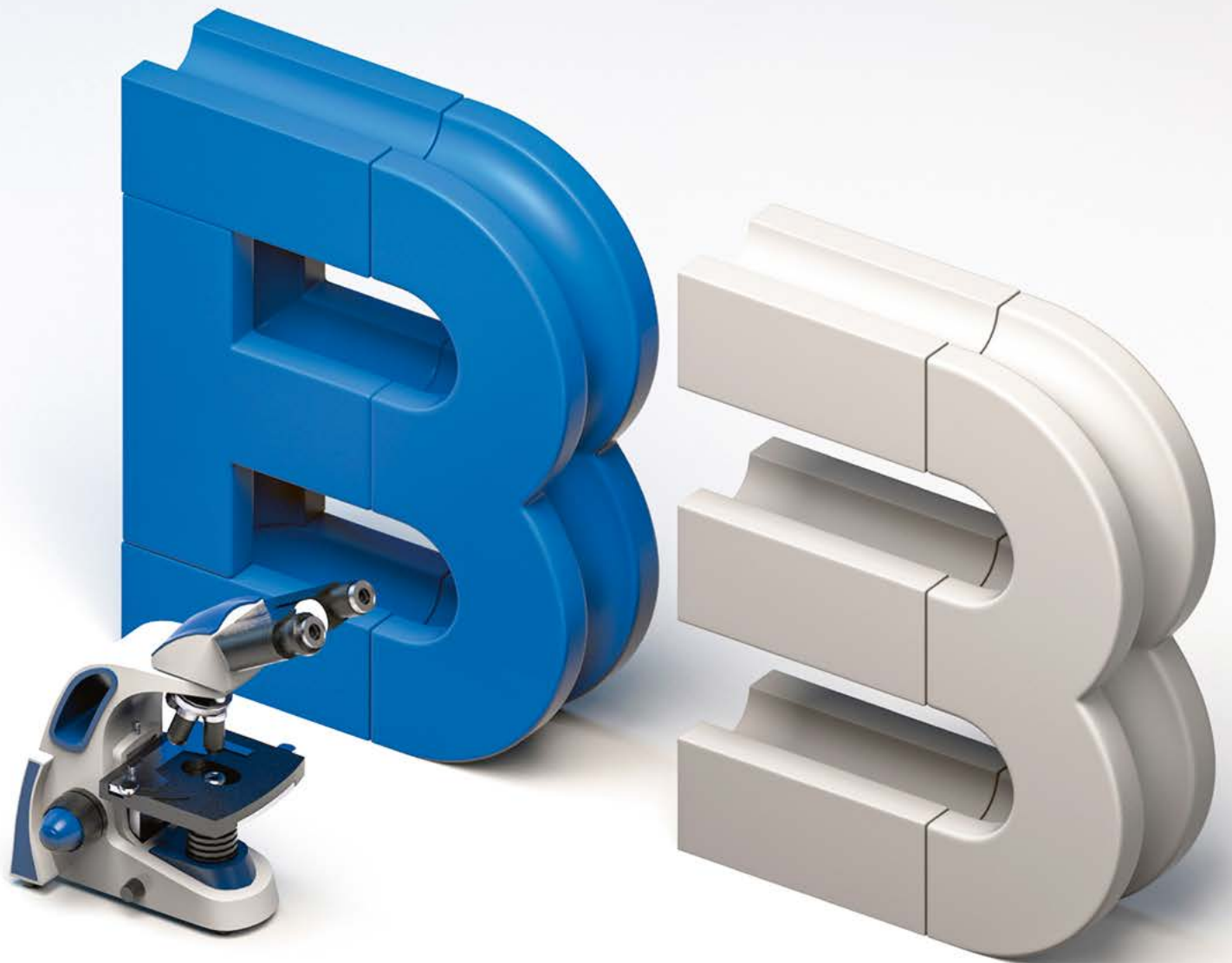
2. Что означает «минус», который находится в названии вещества?

В 1978 году в журнале органической химии был опубликован синтез α -цедрена из соединения **A**

3. Реакция из **D** в **E** названа в честь двух ученых, открывших её. Эту реакцию очень любят «зелёные» химики, поскольку зачастую для проведения реакции нужны только исходные реагенты. Назовите эту именную реакцию.

4. Расшифруйте цепочку превращений, если дополнительно известно, что в реакции из **I** в **J** происходит расширение цикла, а циклопентадиенил-анион является нуклеофилом в этой реакции





Задачи победителей конкурса

Подбор и
редактирование
задач:

Курамшин Булат Камилевич

победитель Международной Химической олимпиады,
педагог дополнительного образования Лицея №131 г. Казани

Комкова Екатерина

Задача 1. Месть Колбочкина

Однажды злые учителя химии поставили маленькому Колбочкину двойку. Он решил им отомстить и поменял наклейки на баночках с веществами. У учителей было **7 реактивов**, с которыми они собирались показать классу опыты:

сульфид калия, нитрат аммония, едкий натр, карбонат натрия, перекись водорода, соляная кислота и нитрат бария.

Учителя приготовили растворы веществ и провели ряд экспериментов:

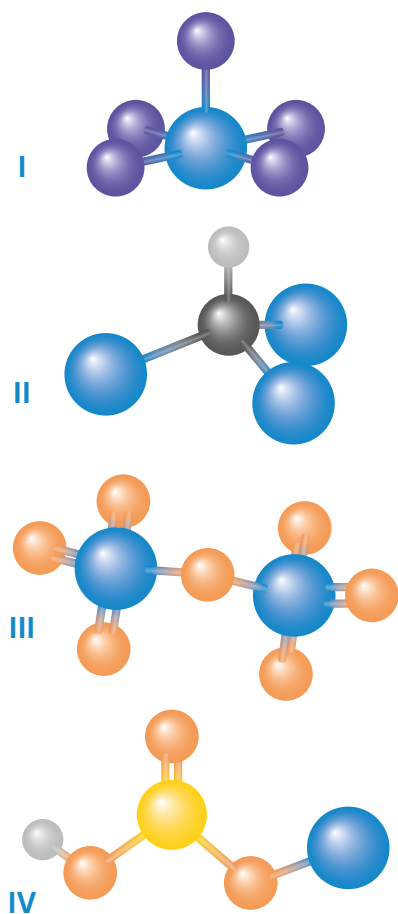
- при добавлении фенолфталеина в пробирки **2, 3 и 4** цвет раствора изменился;
- при смешивании содержимого пробирок **7 и 2** появился запах, который хорошо знаком тем, кто падал в обморок;
- при смешивании содержимого пробирок **4 и 1** появился запах тухлых яиц;
- при смешивании содержимого пробирок **5 и 2** образовался белый осадок;
- при смешивании содержимого пробирок **1 и 2** в растворе образовались пузырьки.

Учителя решили добавить тёмно-коричневое нерастворимое в воде бинарное вещество **X** в пробирки **1, 3 и 6**.

В пробирке № **1** при нагревании с **X** выпал осадок и выделился едкий газ, в пробирке № **3** вещество **X** растворилось, в пробирке № **6** выпал белый осадок и выделился газ без запаха. Также известно, что массовая доля металла в **X** = 86.6%. Определите, какие вещества находились в каждой пробирке. Напишите уравнения всех описанных реакций. Определите вещество **X**.

Задача 2. Formica

Попова Ульяна



Вещество **X** представляет собой летучую жидкость, оно образуется при взаимодействии вещества **A** с простым газообразным веществом **B** (реакция 1), при этом на практике **A** и **B**, взятые в стехиометрических количествах по реакции 1, реагируют с образованием побочных продуктов. Известно, что при длительном хранении **X** взаимодействует с кислородом воздуха с образованием газообразных продуктов **C** и **D** (реакция 2), причем **C** применялся как боевое отравляющее вещество в начале 20 века. Если провести реакцию **X** со щелочью (реакция 3) с последующим добавлением нитрата серебра (реакция 4), то в результате выпадает белый творожистый осадок **E**. Ниже представлены структурные формулы нескольких веществ, одно из которых **X** (данные соединения содержат элемент **B** и не являются продуктами вышеуказанных реакций).

1. Определите неизвестные вещества. Дополнительно известно, что в составе **X** $\omega(B)=89.12\%$.

2. Напишите уравнения реакций.

3. Какие продукты могут образовываться на практике в результате реакции 1?

4. Определите, под какой цифрой (I-IV) изображена структурная формула **X**. Предположите возможные формулы остальных веществ, если известно, что массовая доля элемента **B** составляет 27.2%, 30.47% и 38.8%.

Задача 3. ຄຳ (учите лаосский)

Усатова Таисия

Тяжёлый инертный металл **A** (далее элемент и простое вещество обозначены одинаково) образует множество нетипичных соединений. Так, при добавлении к **A** хлора при температуре 120°C образуется вещество **B**, представляющие собой рубиново-красные кристаллы (реакция 1). При добавлении концентрированной хлороводородной кислоты образуется жёлтый раствор **E** (реакция 2), причём массовая доля хлора в выделяемом из раствора тригидрате вещества **E** равна 29.68%. При добавлении в раствор хлорида металла **B** образуется похожее жёлтое вещество – осадок **Ж**, но с другим катионом (реакция 3). Если сплавить вещество **A** и **B**, то получится **Г** с массовой долей **A** 59.7% (реакция 4). При нагревании раствора **E** можно полу-

чить **А** и вещество с массовой долей хлора 33.12% (реакции 5,6).

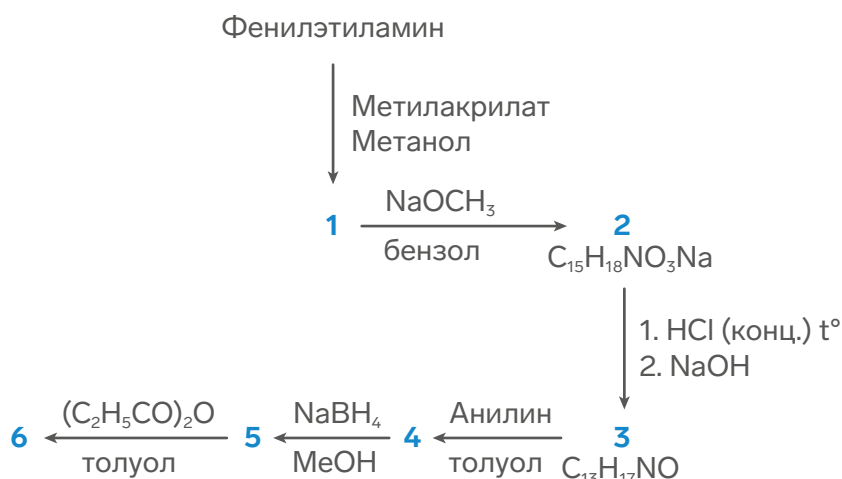
Чтобы получить вещество **Д**, можно **А** растворить в крепком растворе соли с запахом горького миндаля на воздухе (реакция 7). Вещество **Д** восстанавливается цинком с образованием **А** (реакция 8), что вместе с реакцией 7 используется для извлечения **А** из природного сырья.

Отгадайте все вещества (**А-Ж**) и напишите уравнения всех реакций (1-8); назовите вещество **Г**.

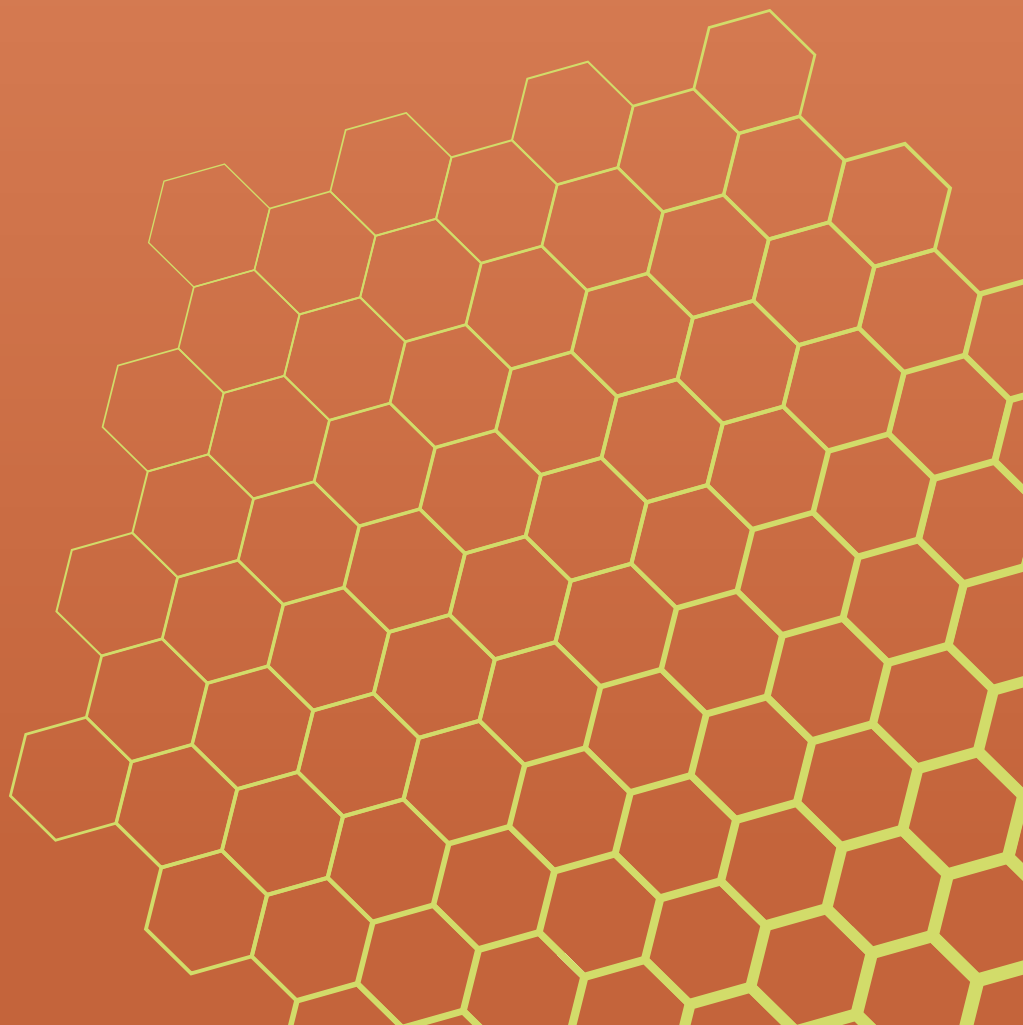
Задача 4. Средство от боли

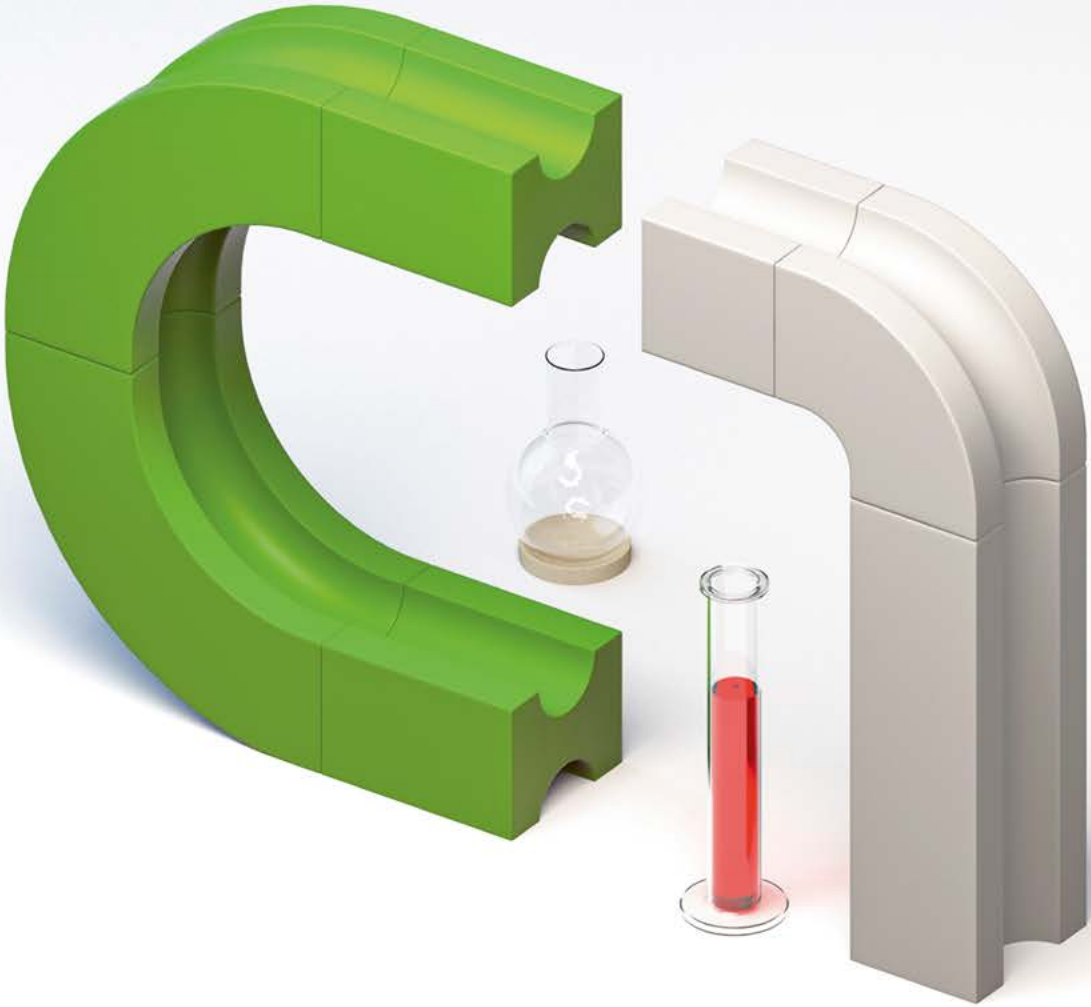
Шевякова Мария

В книге Алана Бредли одиннадцатилетняя девочка Флавия де Люс обожает ставить опыты в химической лаборатории своего предка. Однажды ее отец, полковник де Люс тяжело заболел, врач прописал ему лекарство, но ждать его было слишком долго, и юный химик решила синтезировать его сама. Для облегчения боли Флавия использовала алкалоид, выделенный из природного сырья. Если бы девочка жила в наше время, то найти схему получения синтетических аналогов природных анальгетиков ей не составило бы труда. Схема получения одного из них представлена ниже:



Помогите юной исследовательнице установить структурные формулы соединений 1-6 и напишите реакции, представленные на схеме. А какой алкалоид использовала Флавия, и в честь какого бога он был так назван?





Знакомьтесь: теллур

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель X химической образовательной программы,
доцент МГУ имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук

Старых Сергей Алексеевич

студент 5 курса Химического факультета МГУ,
преподаватель X химической образовательной программы

Открытие теллура (англ., нем. Tellur, франц. Tellure) относится к началу расцвета химико-аналитических исследований во второй половине XVIII в., когда в Европе нашли новую золотосодержащую руду серого цвета, названную «белым», или «парадоксальным золотом», из которого директор горных приисков Франц-Иозеф Мюллер в 1782 г. выделил неизвестный, похожий на селен «металл». Название новому элементу было дано лишь в 1798 г. после проведения уже другим выдающимся химиком Мартином Генрихом Клапротом основательного изучения его свойств. 52-й элемент периодической таблицы был назван теллуrom Te в честь нашей планеты Земли. «Теллус» — латинское название древнеримской богини, матери Земли. «Парадоксальное» же золото оказалось теллуридом золота AuTe₂.

Позже были открыты и другие теллурсодержащие минералы, такие как вулканит — CuTe, алтаит — PbTe и гессит — Ag₂Te, из которых также смогли выделить новый элемент.

Получить теллур из гессита можно путем прокаливанию тонкорастертого минерала с избытком соды на паяльной трубке — традиционный прием в минералогии, сохранившийся до нашего времени. При этом в плаве

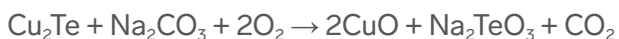
образуется чистое серебро, которое отделяют от смеси механически. Оставшуюся после удаления благородного металла массу растворяют в серной кислоте, а через получившийся раствор барботируют сернистый газ. В результате проделанных опытов образуется серый осадок элементарного теллура, который затем отделяют фильтрованием.



Рис. 1. Минерал гессит Ag₂Te назван в честь русского химика Германа Ивановича Гесса, подробно изучившего его. Гесс вошел в историю еще и как автор первого русского учебника по химии

автор фото: Роберт М. Лавински

В настоящее время основным источником теллура служат шламы, остающиеся после электролитической очистки меди. Шлам подвергают окислительному обжигу при 650°C,



после чего полученный теллуриг натрия подвергают электролизу.



Чистый теллур представляет собой хрупкий, токсичный (ПДК в воздухе колеблется для различных соединений 0,007—0,01 мг/м³, в воде 0,001—0,01 мг/л) порошок серебристо-белого цвета, внешне напоминающий металл, но обладающий полупроводниковыми свойствами

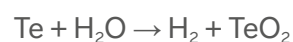


Рис. 2. Теллур

Области применения теллура разнообразны. Добавка небольшого количества теллура в стали и медные сплавы улучшает их механические свойства. Такие сплавы легче поддаются механической обработке. Соединения теллура применяются при производстве тонированного стекла, керамики, солнечных батарей, компакт и DVD-дисков, полупроводниковых материалов, а также при вулканизации каучука. Теллурид ртути HgTe представляет собой полуметалл — нечто среднее между металлом и полупроводником. Благодаря топологической изоляции, обусловленной квантовой ямой в его тонких плёнках, внутренняя часть

кристалла этого вещества является изолятором, а тонкий внешний слой — проводником.

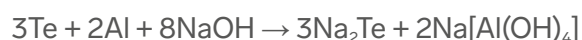
По химическим свойствам теллур сходен с селеном. На воздухе он сгорает, образуя оксид TeO₂, с галогенами дает тетрагалогениды. При комнатной температуре теллур настолько медленно реагирует с водой, что реакция практически не заметна. С горячим водяным паром теллур реагирует с выделением водорода и образованием теллуристого ангидрида — оксида теллура(+4):



С щелочами реакция идет более активно уже в горячем водном растворе, при этом происходит диспропорционирование теллура на теллурид и теллуриг:



Для очистки теллура используют реакцию его растворения в щелочи в присутствии восстановителя — алюминиевой стружки. При этом образуется теллурид натрия:



Для выделения теллура из этого раствора через него пропускают кислород:



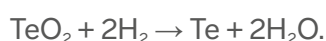
Интересно, что в реакциях теллура со щелочью, описанных выше, помимо теллурида натрия образуется и дителлурид Na₂Te₂. В чистом виде это вещество получают взаимодействием стехиометрических количеств натрия и теллура в диметилформамиде. Образующийся раствор дителлурида имеет интенсивный пурпурный цвет. При его взаимодействии с орто-бромонитробензолом происходит восстановление нитрогруппы и замыкание цикла с образованием азотсодержащего гетероцикла феназина. В кислотах-неокислителях теллур не раство-

ряется, однако охотно реагирует с концентрированной азотной кислотой или царской водкой, приобретая при этом степень окисления +4. Уравнения этих реакций приведены в Практикуме. При разбавлении полученных растворов водой и кипячении образуется белый осадок оксида теллура (+4).

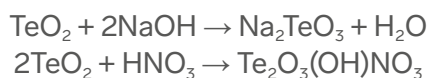


Рис. 3. Оксид теллура(IV)

Оксид теллура(+4) TeO_2 существует в виде двух полиморфных модификаций – желтой орто-ромбической, отвечающей минералу теллуриту, и белой тетрагональной. Она представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде (этим он отличается от диоксида селена, который переходит в раствор в виде селенистой кислоты). Его можно восстановить до теллура углем, угарным газом или водородом:



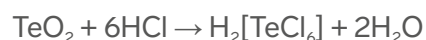
Диоксид теллура проявляет амфотерные свойства:



Продуктами взаимодействия со щелочью являются теллуриты, например, Na_2TeO_3 , состоящий из пирамидальных ионов TeO_3^{2-} и ионов Na^+ . А при взаимодействии оксида теллура(+4) с серной или азотной кислотой образуются оксогидрокси-соли, например, оксогидроксонитрат $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, разлагающийся при нагревании до 200°C . Это вещество содержит в своем составе циклы $[\text{Te}_2\text{O}_2]$,

соединенные друг с другом мостиковыми атомами кислорода и гидроксильными группами в единый каркас, в пустотах которого находятся нитрат-ионы, связанные с гидроксильными группами каркаса водородными связями. Таким образом, каждый атом теллура в каркасе имеет КЧ = 4, а координационный полиэдр – псевдо-тригональную бипирамиду, в одной из экваториальных вершин которой находится неподеленная электронная пара. «Средние» соли теллура неизвестны. Это и неудивительно – ведь он не является металлом. Ионы теллура(+4) в растворе не существуют.

Подобно селену, теллур проявляет сродство к хлору, бромю и иоду. Это выражается в образовании галогенидных комплексов



При добавлении к этим растворам солей тяжелых щелочных металлов осаждаются яркоокрашенные гексахлоро- (желтого цвета) или гексабромотеллулаты (оранжевого цвета). Эти реакции можно использовать для каче-

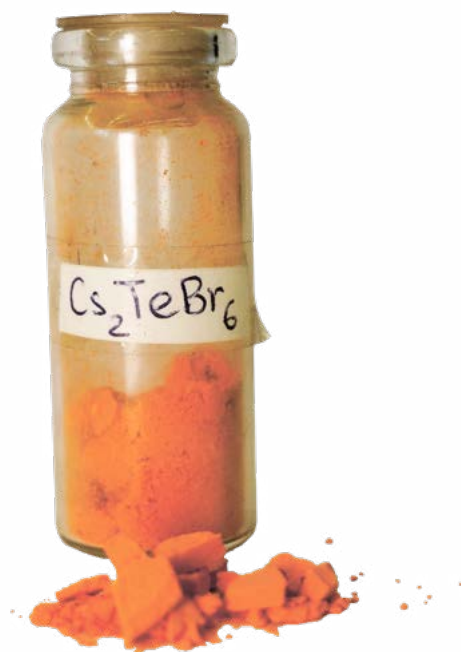


Рис. 4. Гексабромотеллулат(+4) цезия

ственного определения теллура в растворе. Сама гексахлоротеллуровая кислота известна лишь в солянокислых растворах, при их разбавлении водой образуется осадок теллуристой кислоты, которая при слабом нагревании отщепляет воду, переходя в оксид теллура(+4):



Тетрахлорид теллура TeCl_4 представляет собой светло-желтые кристаллы, растворимые в концентрированной соляной кислоте, но разлагающиеся водой. Вещество представляет собой «неорганическую клетку» $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ в виде куба, в вершинах которого чередуются атомы теллура и хлора. При нагревании до 224°C вещество плавится, при этом «клетка» распадается на более простые частицы, среди которых ионы TeCl_3^+ и $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2+}$. При этом окраска расплава становится ярко-желтой. А вот пары этого вещества имеют ярко-оранжевый цвет, обусловленный молекулами TeCl_4 , имеющими форму дисфеноида – тетраэдра, четыре грани которого являются конгруэнтными остроугольными треугольниками. Такая необычная форма вызвана наличием неподеленной пары, занимающей место в пространстве.

Аналогичное строение имеет и тетрабромид теллура, который, в отличие от хлорида, имеет оранжевую окраску уже в твердой фазе.

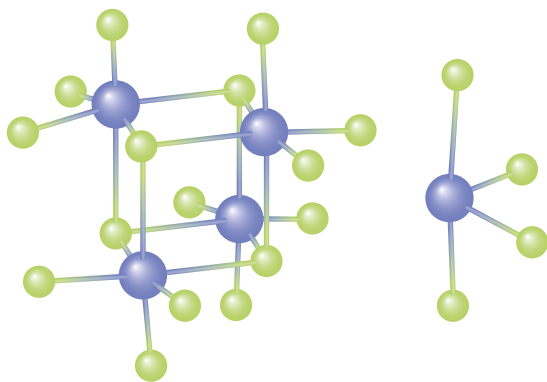
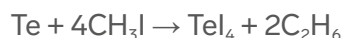


Рис. 5. Строение тетрахлорида теллура в твердом виде и в паре

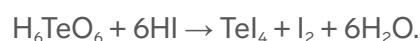
Интересно, что хлорид и бромид теллура разлагаются водой, но зато диссоциируют в бензоле. При этом часть позиций в координационной сфере теллура занимает растворитель, который вытесняет некоторые из атомов галогена, вызывая переход полярной ковалентной связи в ионную, например:



А вот черный порошок иодида теллура TeI_4 в воде нерастворим. Необычным способом его получения служит взаимодействие теллура с иодистым метилом, в некотором смысле близкое реакции Вюрца:



Это вещество может быть получено разными путями, например, восстановлением теллуровой кислоты иодоводородом:



В отличие от других тетрагалогенидов теллура, тетраиодид при нагревании обратимо диссоциирует:



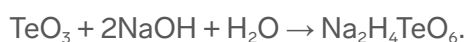
При этом образуется неустойчивый иодид теллура(+2), который стабилизируют в виде комплекса с тиомочевинной TeI_2L_2 . Известен и субиодид теллура TeI , существующий в виде нескольких полиморфных модификаций. Его получают реакцией стехиометрических количеств простых веществ в иодоводородной кислоте.

Соединения теллура +6 менее устойчивы, чем оксид TeO_2 и теллуриды. Так, высший оксид теллура TeO_3 разлагается уже при 400°C , превращаясь сначала в Te_2O_5 , а затем в диоксид:

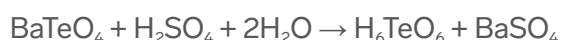
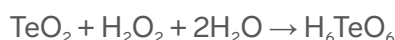
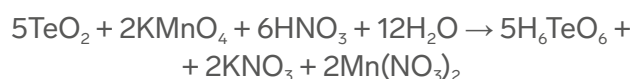


Триоксид теллура существует в виде двух

полиморфных модификаций. Обе они нерастворимы в воде. Альфа-форма представляет собой оранжевый порошок, состоящий из конденсированных октаэдров [TeO₆]. Её получают разложением ортотеллуровой кислоты H₆TeO₆ при 350°C. При длительном нагревании в запаянной ампуле в присутствии кислорода (чтобы избежать разложения) и серной кислоты альфа-TeO₃ переходит в бета-форму. Будучи кислотным оксидом, TeO₃ растворяется в щелочах, превращаясь в теллураты – соли ортотеллуровой кислоты:



Саму же ортотеллуровую кислоту можно получить обменными или окислительно-восстановительными реакциями с использованием простых и доступных реагентов.



Она представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Вещество

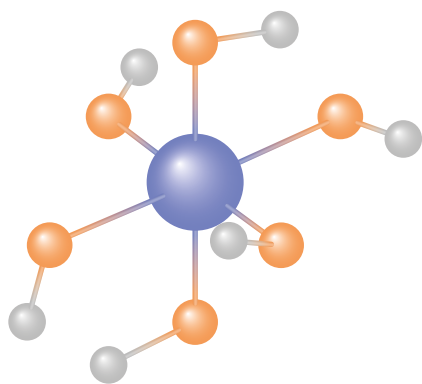
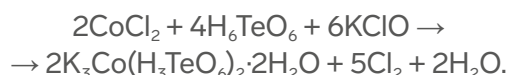


Рис. 6. Строение молекулы ортотеллуровой кислоты H₆TeO₆

имеет молекулярное строение.

Ортотеллуровая кислота, хотя и шестиосновна, при нейтрализации водным раствором щелочи обычно отщепляет лишь два протона. При этом образуются кислые соли, например, Na₂H₄TeO₆, CaH₄TeO₆. Теллуровая кислота и теллураты проявляют окислительные свойства, однако более слабые, чем селеновая кислота и селенаты. Так, например, теллуровая кислота вытесняет хлор из соляной кислоты только при нагревании.

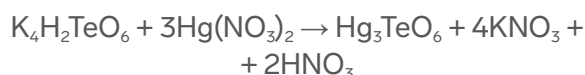
При пропускании через водный раствор теллурата натрия сероводорода вначале наблюдается выпадение красно-коричневого осадка сульфида теллура, который быстро распадается на простые вещества. Это сопровождается изменением цвета осадка на черный – такую окраску имеет образующийся теллур. Для выделения теллура из подкисленного раствора теллурата натрия можно использовать и другие восстановители – сернистый газ, хлорид олова(+2), гидразин, фосфорноватистую кислоту, а также активные металлы, например, цинк. А вот при смешении раствора теллурата кобальта (его получают смешением раствора хлорида кобальта с ортотеллуровой кислотой) с раствором гипохлорита калия выпадает зеленый осадок теллурата кобальта(+3)-калия



Аналогичным способом из соли марганца(+2) получен красный осадок теллурата марганца(+4)-калия K₆Mn(H₃TeO₆)₂(H₂TeO₆)·5H₂O.

При аккуратной дегидратации ортотеллуровой кислоты образуются мезо- (H₄TeO₅) и мета-формы (H₂TeO₄). При этом координационное число теллура не меняется, а происходит конденсация теллур-кислородных октаэдров. Известны и соли этих кислот, например, BaTeO₄, Ba₂TeO₅.

Многие средние теллулаты двухзарядных катионов имеет настолько низкую растворимость в воде, что могут быть получены из водных растворов, в отличие от аналогичных солей щелочных металлов. Так, например, при кипячении раствора, содержащего нитрат ртути(+2) и тетрагидроортотеллулат калия, выпадает осадок Hg_3TeO_6 янтарного цвета:

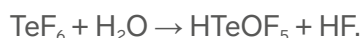


А вот гидротермальный синтез (250°C) из раствора нитрата ртути и теллуровой кислоты приводит к мезотеллурату темно-красного цвета:



Эти осадки настолько устойчивы, что не растворяются в разбавленных кислотах на холоду.

Пентафтортеллуровая кислота HTeOF_5 , в отличие от теллуровой, является сильной. В русском языке она пока не обрела свое тривиальное название (английское название – tefloic acid). Это вещество может быть получено контролируемым гидролизом гексафторида теллура – единственного известного высшего галогенида:



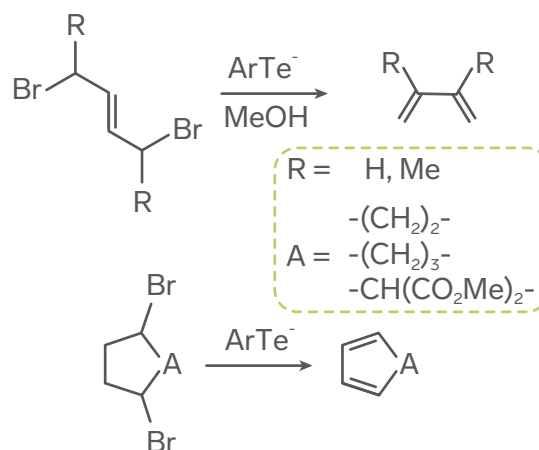
Известны соли этой кислоты – тефлаты (KTeOF_5), сложные эфиры (CH_3OTeF_5) и даже ангидрид $\text{F}_5\text{Te-O-TeF}_5$.

Первый представитель теллуторганических соединений – диэтилтеллур был получен Велером более 150 лет назад, однако основные данные по методам синтеза, реакционной способности и строению данного класса соединений были получены лишь в последние десятилетия.

Специфические свойства теллуторганических

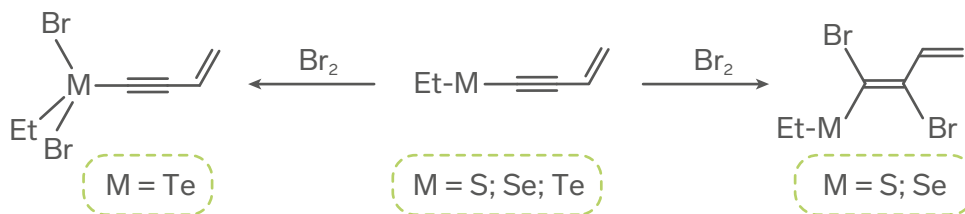
соединений обусловлены повышенной по сравнению с другими халькогенорганическими соединениями нуклеофильностью и галогенофильностью анионов RTe^- и Te^{2-} , а также способностью дикоординированных производных типа R_2Te и R_2Te_2 вступать в реакции окислительного присоединения с образованием соединений теллура +4 и +6. Отдельно отметим высокую стабильность R_2TeX_2 , R_3TeX , R_4Te при достаточно низкой энергии связи C–Te.

Для демонстрации галогенофильных свойств теллуридов ряда RTe^- рассмотрим реакцию β-галогенофильного элиминирования с получением 1,3-диенов из 1,4-дибром-2-алкенов. Данный синтез с использованием теллуридов протекает с выходами от 60 до 100%,



в то время как для производных серы и селена подобные реакции неизвестны вовсе.

Дителлуриды R-Te-R легко вступают в реакции окислительного присоединения. В отличие от производных серы и селена, преимущественно образующих в данных реакциях комплексы с переносом заряда типа $\text{R}_2\text{M}\dots\text{X}_2$, теллур образует стабильные σ-теллураны с ковалентными связями Te-X . Наиболее наглядно различие в легкости протекания окислительного присоединения по халькогенидному атому демонстрирует следующая реакция:

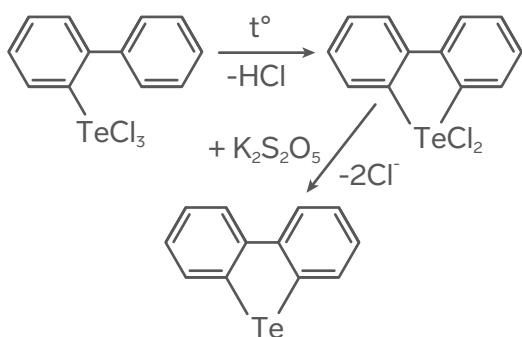


О наиболее высокой стабильности тетраординированного теллура среди прочих халькогенпроизводных можно судить по следующим данным:

SCl ₄ разлагается при -31°C	SeCl ₄ плавится без разложения при 305°C	TeCl ₄ плавится без разложения при 224°C
RSCl ₃ разлагаются даже при минимальных температурах 5–25°C	RSeCl ₃ стабильны при комнатной температуре; при нагревании легко разлагаются на RSeCl и Cl ₂	RTeCl ₃ стабильны вплоть до температур плавления
R ₂ SCl ₂ разлагаются при температурах ниже 0°C, при комнатной температуре существуют только в атмосфере сухого хлора	R ₂ SeCl ₂ стабильны вплоть до температур плавления	R ₂ TeCl ₂ стабильны вплоть до температур плавления

Именно поэтому синтез гетероциклических соединений протекает с необычайной легкостью и высоким выходом. Так, например, кратковременное нагревание 2-трихлортеллуриодифенила приводит к 1,1-дихлордифензотеллурифену с выходом, близким к 100%, а последующее восстановление дисульфитом калия позволяет получить целевой гетероцикл. Очевидно, что подобные реакции для получения серы и селена неприменимы в силу термической нестабильности соответствующих трихлорарилпроизводных.

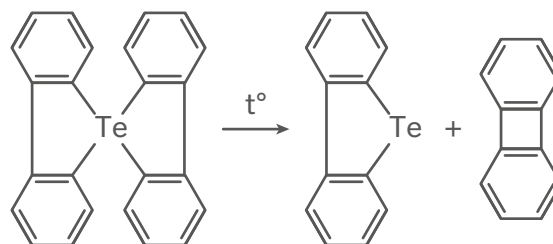
Интересны реакции образования связи Ar–Ar с участием тетраординированного теллура,

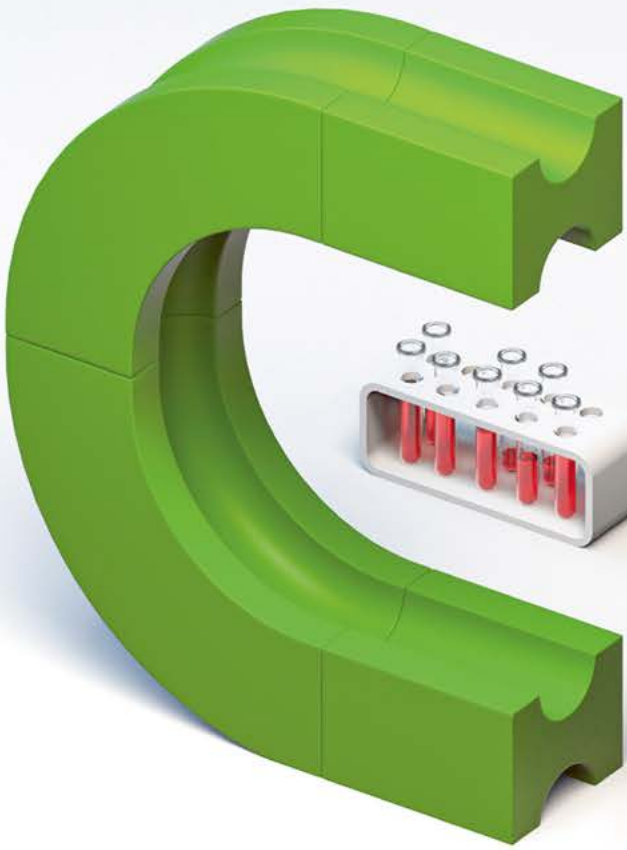


возможные благодаря низкой энергии связи Te–C



Подводя итоги нашего небольшого обзора, можно с уверенностью сказать о большом потенциале теллуриорганической химии и её применимости в препаративном синтезе в обозримом будущем.





Кислые соли

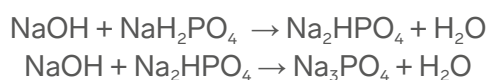
Курамшин Булат Камилевич

победитель Международной Химической олимпиады,
педагог дополнительного образования Лицея №131 г. Казани

Кислые соли – соли, содержащие анион кислоты, в котором замещены не все атомы водорода. Школьная программа предписывает кислым солям определенные химические свойства, аналогичные как кислотам (способность замещать оставшиеся атомы водорода, вступать в реакции со щелочами и иногда металлами), так и средним солям (способность вступать в реакции ионного обмена). В этой статье мы выясним подробнее, какие кислые соли существуют, а какие являются мифом, мелькающим на школьных досках, как применяются некоторые кислые соли, какие кислые соли встречаются в природе, и некоторые особенности их строения.

Кислотно-основные свойства кислых солей

Кислые соли содержат легко замещающийся щелочами протон, а потому способны вступать в реакции нейтрализации:

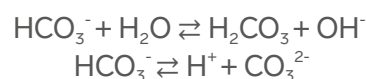


Кислые соли наиболее сильных кислот даже способны взаимодействовать с металлами как кислоты:



Тем не менее, кислые соли не всегда проявляют свойства кислот и даже не всегда дают кис-

лую среду в водном растворе. Среда раствора кислой соли слабой кислоты всегда определяется двумя обратимыми процессами: диссоциацией и гидролизом. Например, pH раствора гидрокарбоната натрия определяется следующими равновесиями:

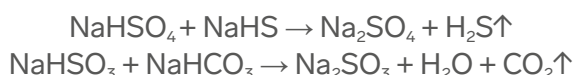


Можно показать, что если константы кислотности кислоты H₂A равны K_{a1} и K_{a2}, то концентрация ионов водорода в растворе может быть оценена по формуле $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$. Таким образом, в зависимости от силы кислоты растворы кислых солей могут иметь различную среду. В таблице ниже приведены примерные значения pH 0.1 М растворов наиболее распространенных кислых солей, рассчитанные по этой формуле (за исключением гидросульфата, не подвергающегося гидролизу).

	pH 0.1 М раствора		pH 0.1 М раствора
HSO ₄ ⁻	1.57	H ₂ PO ₄ ⁻	4.68
HSO ₃ ⁻	4.49	HPO ₄ ²⁻	9.78
HS ⁻	9.94	HCO ₃ ⁻	8.35

Такое различие в кислотно-основных свойствах кислых солей можно дополнительно

продемонстрировать различными реакциями взаимодействия между кислыми солями, например:

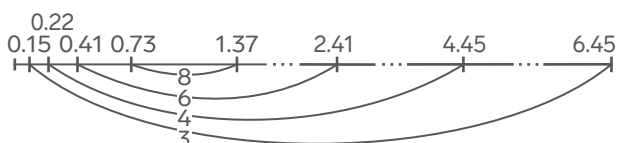


Стабильность ионных соединений

Стабильность ионных соединений определяется тем, насколько устойчива формирующаяся из катионов и анионов кристаллическая решетка. Если считать связь в кристалле чисто ионной, то наиболее устойчивы соли, состоящие из катионов и анионов маленького размера, так как в этом случае достигается наименьшее расстояние между разноименными зарядами, и энергия их кулоновского взаимодействия (энергия решетки) максимальна.

Кроме энергетического фактора, на стабильность кристаллов влияет размерный фактор, который заключается в том, что ионные кристаллические решетки, содержащие сильно отличающиеся по размеру катион и анион, оказываются нестабильны из-за слишком близкого расположения одноименно заряженных ионов. Например, по этой причине некоторые соли лития не удается получить в кристаллическом состоянии, а соли натрия и нижестоящих щелочных металлов с теми же анионами существуют. На рисунке ниже представлена диаграмма, показывающая области стабильности кристаллических решеток с различным координационным числом катиона в зависимости от соотношения радиуса катиона и аниона (над осью – величина $r+/r-$, под – КЧ).

Далее мы рассмотрим отдельные кислые соли, классифицируя их по аниону.



Гидросульфаты

Серная кислота является сильной по первой ступени и кислотой средней силы по второй ступени в водном растворе: pK_{a2} для нее составляет около 2.0. Это означает, что при pH меньше 1 более 90% сульфат-ионов протонированы и находятся в растворе в виде ионов HSO_4^- . То есть в сильноокислой среде растворы любых сульфатов содержат катионы металлов и гидросульфат-ионы, и ионы HSO_4^- способны сосуществовать в растворе с различными катионами, поэтому, например, для реакции растворения сульфата бария в концентрированной серной кислоте можно предложить такое уравнение:



Однако выделить из раствора удастся только гидросульфаты щелочных металлов, в то время как остальные катионы устойчивых индивидуальных гидросульфатов не образуют. Гидросульфаты, таким образом, дают хороший пример того, как следует разграничивать понятия сосуществования ионов в растворе и существования индивидуального соединения.

Гидросульфиты

Гидросульфит-ион в растворе существует в двух таутомерных формах, содержащих четырехвалентный или шестивалентный атом серы. Этот факт является наглядной демонстрацией плавного изменения свойств в периоде: если кислоты фосфора содержат исключительно пятивалентный фосфор за счет присоединения части атомов водорода непосредственно к центральному атому фосфора, то хлористая и хлорноватая кислоты, наоборот, не содержат водорода, связанного с хлором (рис. 1). Сера, расположенная в таблице между фосфором и хлором, имеет промежуточную между фосфором и хлором склонность проявлять высшую валентность и иметь боль-

шее число кратных связей. Такая закономерность, по всей видимости, связана с уменьшением размера р-орбиталей в ряду $P > S > Cl$, что уменьшает длины одинарных связей (а значит, увеличивает их энергию), но уменьшает эффективность перекрывания по π -типу в кратных связях, поэтому слева направо становится все выгоднее образовывать несколько одинарных связей вместо одной кратной.

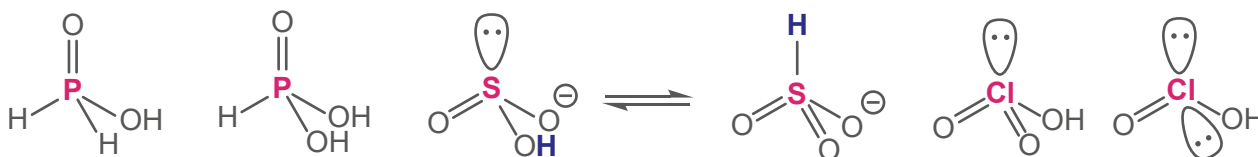


Рис. 1. Структурные формулы фосфористой, фосфорноватистой, хлористой кислот и таутомеров гидросульфит-иона

Важным свидетельством в пользу существования двух изомерных гидросульфит-ионов является наличие двух сигналов в ЯМР-спектрах на ядрах ¹⁷O (рис. 2) растворов, полученных подщелачиванием раствора SO₂

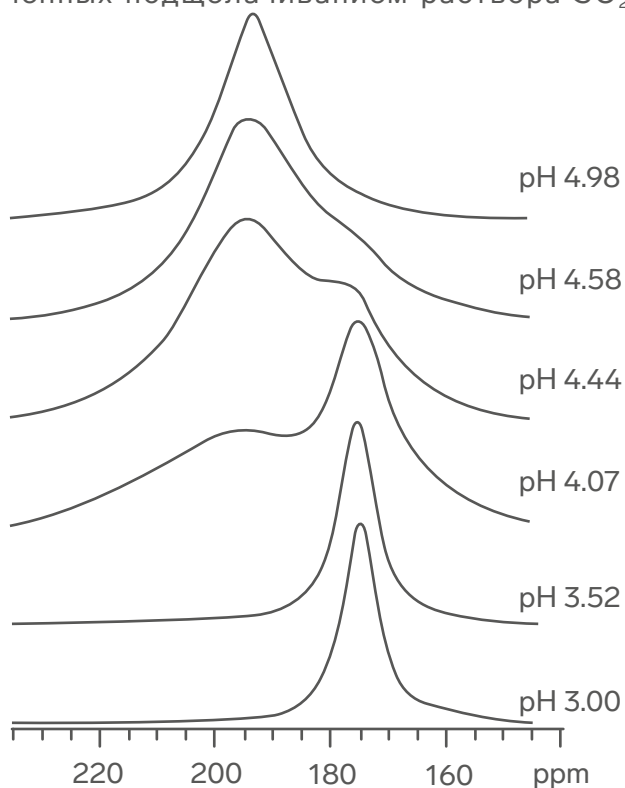


Рис. 2. Зависимость вида части ЯМР-¹⁷O спектра раствора SO₂ в воде от pH

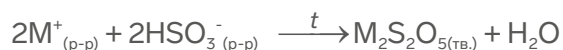
в воде. Интересно, что интенсивности сигналов от двух изомеров изменяются с pH из-за различной скорости обмена кислородом с H₂O для ионов H-SO₃⁻ и HO-SO₂⁻, что отражается на изменениях интенсивностей сигналов с изменением pH (при слишком быстром обмене сигнал в ЯМР-спектре сильно уширяется и становится, фактически, не виден). Аккуратная интерпретация спектров ЯМР при различ-

ных pH даёт значение константы равновесия изомеризации $HO-SO_2^- \rightleftharpoons H-SO_3^-$ $K = 4.9 \pm 0.1$, что означает, что около 85% сульфит-ионов находятся в растворе в виде H-SO₃⁻ (такую форму принято называть сульфонат-ионом).

Квантово-химические расчеты показывают, что сульфонат-ион сильнее структурирует молекулы воды в растворе за счет более гидрофобной (менее полярной) связи S-H, что подтверждается экспериментально определенной отрицательной энтропией процесса изомеризации $HO-SO_2^- \rightleftharpoons H-SO_3^-$. Таким образом, большая устойчивость сульфонат-иона в растворе является следствием энергетического, энтальпийного фактора, что связано с формально большим числом ковалентных связей сера-кислород в сульфонат-ионе.

Не все катионы образуют кристаллические гидросульфиты. Так, из щелочных металлов только рубидий и цезий, обладающие достаточно большим радиусом для образования кристаллической упаковки с гидросульфит-ионом, образуют соли MHSO₃ при кристаллизации растворов. Причем в кристаллах сульфонат-ион оказывается более стабильным, и твердые гидросульфиты содержат именно ион H-SO₃⁻. Остальные щелочные металлы вместо гидро-

сульфитов выделяют из растворов пиросульфиты:



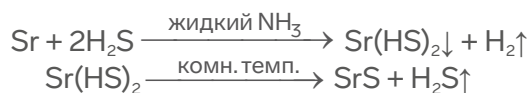
Реакция обратима, и разбавленные растворы дисульфитов в воде содержат почти исключительно ионы HSO_3^- .

Кроме катионов рубидия и цезия, существуют гидросульфиты крупных органических катионов, таких как четвертичные аммониевые, например $N(CH_3)_4HSO_3$.

Гидросульфиды

Сероводородная кислота является чрезвычайно слабой по второй ступени, а потому сульфид-ион S^{2-} фактически полностью гидролизован в водном растворе даже в сильнощелочной среде. Поэтому любые растворы сульфидов, в сущности, содержат гидроксид- и гидросульфид-ионы, и даже такие кристаллогидраты как $Na_2S \cdot 9H_2O$ стоит скорее рассматривать как $NaHS \cdot NaOH \cdot 8H_2O$.

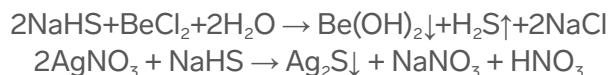
Гидросульфиды известны для щелочных металлов и бария. Гидросульфиды стронция и кальция разлагаются ниже комнатной температуры, хотя и могут быть выделены в виде белых порошков при пропускании газообразного сероводорода в растворы металлов в жидком аммиаке:



Стабильность гидросульфидов растет с увеличением размера катиона, что хорошо заметно и по щелочным металлам: $T_{разл.}(LiHS) = 150^\circ C$, $T_{разл.}(NaHS) = 250^\circ C$.

Попытки получить гидросульфиды других катионов приводят к полному гидролизу или выпадению осадка более устойчивого

и нерастворимого сульфида, например:



Гидрофосфаты и дигидрофосфаты

Классический пример кислых солей – гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Эти соли содержат тетраэдрические ионы HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^{2-}$. Многие дигидроортофосфаты и гидроортофосфаты могут выделены в твердом виде. Так, например, гидрофосфаты щелочноземельных металлов нерастворимы в воде, так же как и фосфаты и гидроксофосфаты. Поэтому из нейтральных растворов соли кальция с солями фосфорной кислоты выпадают в виде $CaHPO_4$, а из щелочных растворов – в виде фаз, близких по составу к гидроксапатиту $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

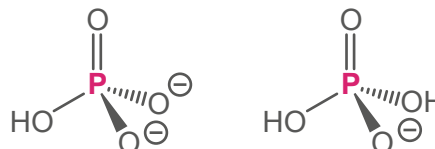


рис. 3. Структура гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов

Фосфаты кальция – важная группа минералов, в которой на данный момент известно немало соединений: основной фосфат (гидроксапатит, $Ca_5(PO_4)_3OH$), средний фосфат и три кислых соли: безводный гидрофосфат (минерал монетит, $CaHPO_4$), дигидрат гидрофосфата кальция (брушит, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) и, наконец, ещё одна кислая соль, фосфат октакальция ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$). Помимо природных дигидрата и безводного гидрофосфата кальция, синтетически получен и моногидрат $CaHPO_4 \cdot H_2O$.

На примере кислых фосфатов кальция и их кристаллогидратов видна исключительно важная роль образования водородных связей в структуре кристаллических кислых солей. Так, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – слоистое соединение, в его кристаллической решетке можно выде-

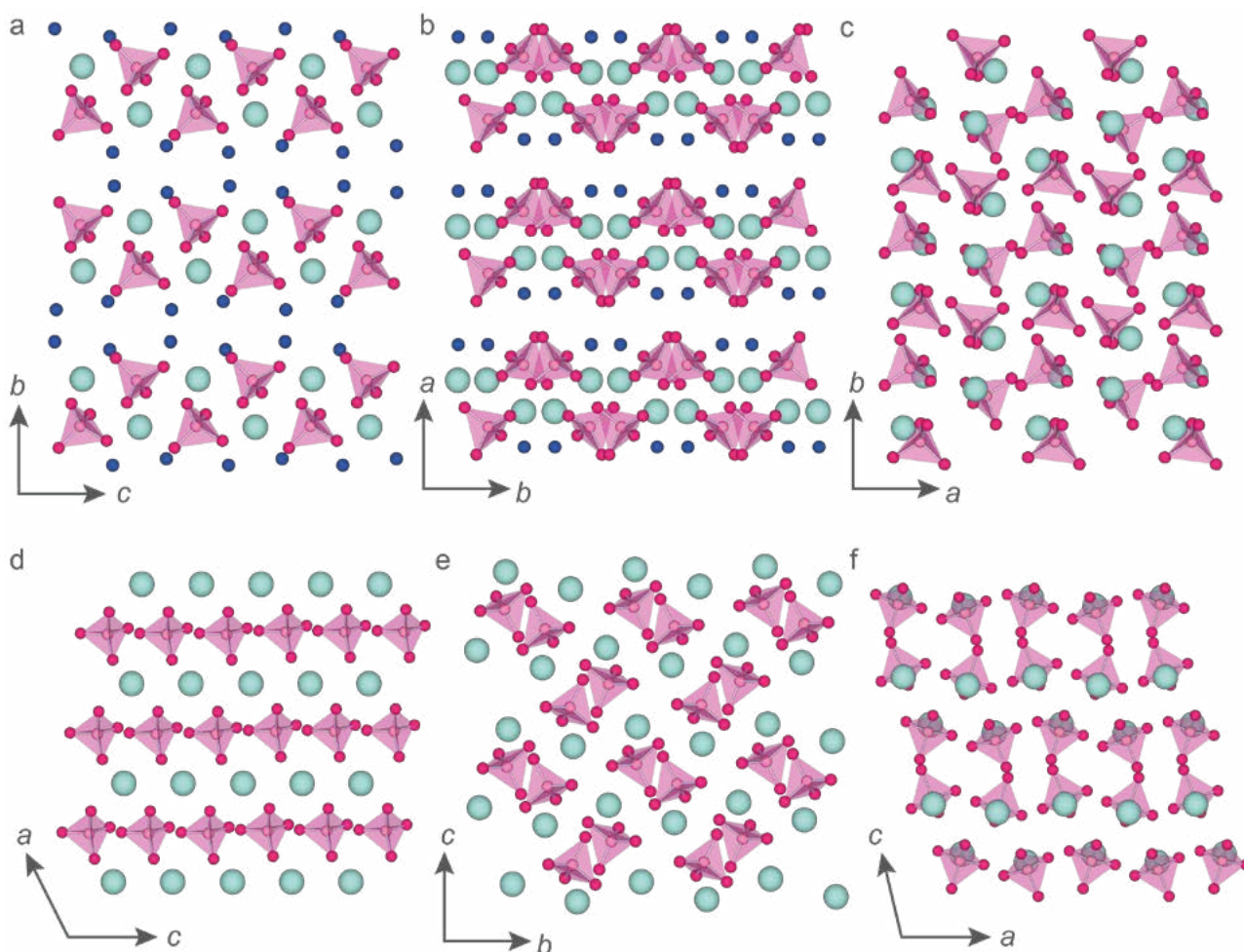


Рис. 4. Строение кристаллических $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а и d), $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b и e) и безводного CaHPO_4 (c и f)

лить слои, состоящие из ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} , которые связаны между собой слоями, состоящими из молекул воды. Молекулы воды образуют «сшивки» между слоями за счет большого количества водородных связей. Синтетический моногидрат также слоистый, однако в силу того, что «сшивающих» молекул воды в два раза меньше, его слоистость менее выражена. Наконец, безводный CaHPO_4 представляет собой трехмерный каркас и слоистым соединением не является (рис. 4).

Отметим также большую роль кальциевых солей фосфорной кислоты как фосфорных удобрений: суперфосфат и преципитат (основной компонент – гидрофосфат кальция), двойной суперфосфат (основной компонент – дигидрофосфат кальция), томасшлак (про-

дукт взаимодействия избытка оксида кальция с оксидом фосфора, формальная предписываемая формула – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$) и т.д.

Соли щелочных металлов также существуют в твердом виде, среди них наименьшей растворимостью обладает Li_2HPO_4 , как и в случае средних ортофосфатов.

Дигидрофосфаты известны как для щелочных, так и для щелочноземельных металлов и растворяются в воде лучше, чем соответствующие гидрофосфаты.

Гидрокарбонаты

Неустойчивость гидрокарбонатов большинства катионов, как и в случае гидросульфитов и гидросульфатов, обусловлена большей

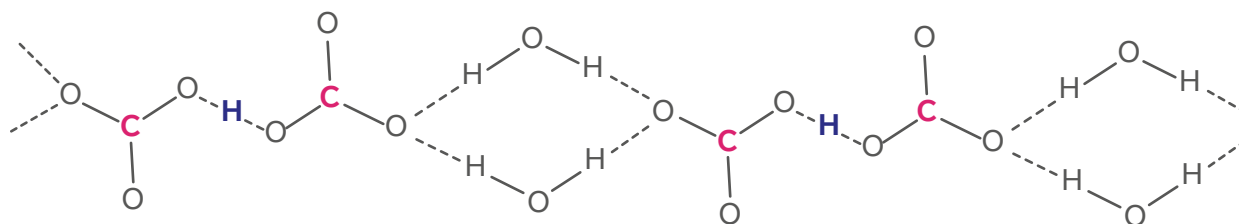


Рис. 5. Строение цепочечного аниона HC_2O_6^- с симметричной водородной связью.

устойчивостью соответствующих средних солей и образованием летучих SO_2 и CO_2 (в случае гидросульфитов и гидрокарбонатов) при разложении. Поэтому химия гидрокарбонатов в общем напоминает описанные выше ситуации: для катионов щелочных металлов получены твердые соли вида MHC_3 , для катионов щелочноземельных металлов возможно сосуществование ионов в растворе, но не существует твердых солей с формулой $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$. Взаимодействие солей магния с гидрокарбонатом натрия в растворе является способом получения средней соли (с Na_2CO_3 магний и многие другие двухвалентные катионы образует осадок основной соли). Соли бериллия, алюминия и других трехвалентных катионов гидролизуются в присутствии гидрокарбонат-ионов:

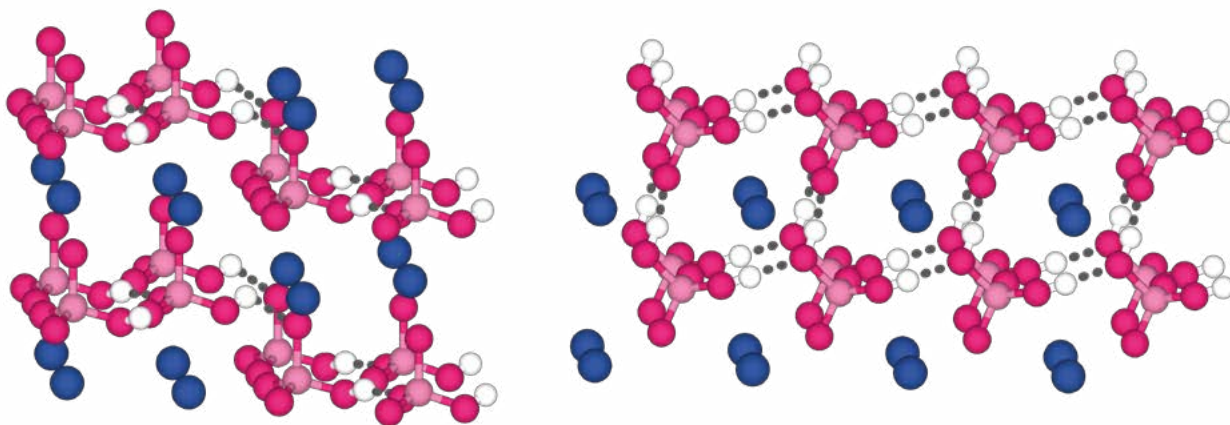
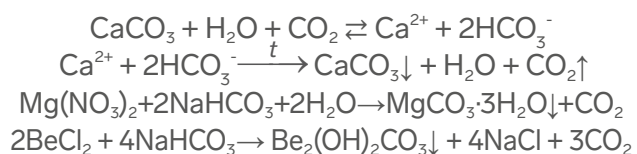


Рис. 6. Строение CsH_2PO_4 (слева) и CsHSO_4 (справа). Белым показаны атомы водорода, синим - цезия, красным - кислорода, розовым - фосфора (слева) или серы (справа)



В природе помимо традиционных карбонатов и гидрокарбонатов натрия встречается минерал трона, $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющий интересную структуру: несмотря на традиционную запись, он не содержит отдельные гидрокарбонат- и карбонат-ионы, но содержит плоский ион $\text{HC}_2\text{O}_6^{2-}$ с симметричной водородной связью и атомом водорода, расположенным в центре симметрии. Такие ионы можно считать новым типом анионов кислых солей. На рисунке 5 представлен фрагмент строения плоского слоя, образующегося из молекул воды и ионов $\text{HC}_2\text{O}_6^{3-}$ в кристаллах троны.

Протонная проводимость кислых солей

Проблема, которую предстоит решить человечеству в 21 веке – проблема новых источников энергии. Один из перспективных вариантов решения этой проблемы заключается в использовании топливных ячеек, реа-

лизующих реакцию взаимодействия водорода с кислородом в электрохимической цепи и превращающих энергию химической реакции в электрическую энергию. Для решения такой амбициозной научной проблемы требуются материалы, обладающие протонной проводимостью, то есть способные переносить протоны от анода топливной ячейки (на нём происходит полуреакция $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$) к катоду (на нём происходит полуреакция $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

В настоящее время предложено множество потенциальных протонных проводников, в том числе модифицированные сульфогруппами перфторированные полимеры (нафионы), и некоторые кислые соли, такие как CsHSO_4 , Cs_2HPO_4 , CsH_2PO_4 , а также арсенатные и селенатные аналоги. Для гидросульфата и дигидрофосфата были продемонстрированы успешные лабораторные установки. Механизм протонной проводимости в жидкостях (водных растворах), полимерах и твердых кристаллических солях несколько различен: в жидкостях и полимерах, не обладающих кристаллической решеткой, есть возможность изменения

конформаций молекул или функциональных групп, дающих возможность переноса протона. В кристаллических веществах перенос протона должен происходить синхронно от иона к иону, поэтому такая проводимость возможна только при удачном относительном расположении анионов в решетке и достаточной частоте колебаний решетки. Таким образом, кристаллические кислые соли являются высокотемпературными проводниками, поскольку частота колебаний решетки с температурой растет, и OH-группы и атомы кислорода соседних анионов оказываются «рядом» чаще.

На рисунке 6 приведены кристаллические упаковки CsHSO_4 и CsH_2PO_4 , показывающие «удачное» расположение анионов кислых солей.

В таблице ниже систематизирована информация о кислых солях, описанных в статье.

P: существуют в твердом виде, растворимы в воде;

H: существуют в твердом виде, нерастворимы в воде;

— : не существуют в твердом виде; возможно сосуществование ионов в растворе;

* : существуют в твердом виде только при низких температурах; при н.у. разлагаются.

Таблица кислых солей

	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
HSO_4^-	P	P	P	—	—	—	—
HSO_3^-	—	P	P	—	—	—	—
HS^-	P	P	P	—	*	*	P
HPO_4^{2-}	P	P	P	H	H	H	H
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	P	P	P	P	P	P	P
HCO_3^-	P	P	P	—	—	—	—



Основы кристаллического строения твёрдых тел

Крысанов Никита Сергеевич

Победитель Международной Менделеевской олимпиады, заведующий кафедрой химии Ассоциации победителей олимпиад

В современной химии все твёрдые вещества принято разделять на кристаллические, для которых характерно определённое периодическое расположение атомов в пространстве на протяжении всего кристалла, и аморфные. расположение атомов в которых

упорядочено лишь на небольшом расстоянии. В кристаллических веществах атомы, молекулы или ионы образуют бесконечную повторяющуюся структуру, называемую кристаллической решёткой. В ней можно выделить элементарную ячейку (рис. 1) - наименьший параллелепипед, при перемещении которого вдоль всех трёх координатных осей получается кристаллическая решётка.

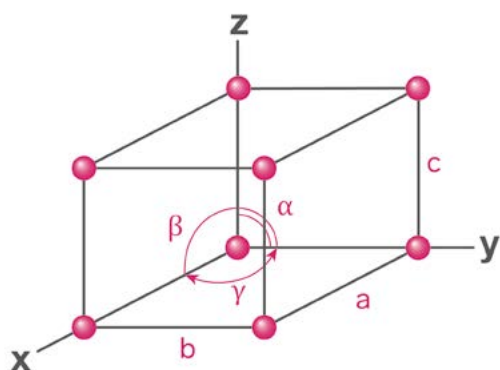


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла

Обычно элементарную ячейку характеризуют с помощью ряда параметров:

- 1) a, b, c – длины сторон элементарной ячейки
- 2) α, β, γ – углы между сторонами элементарной ячейки

В зависимости от величин $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ выделяют 7 основных типов кристаллических ячеек, которые приведены на рисунках 2,1 и 2,2

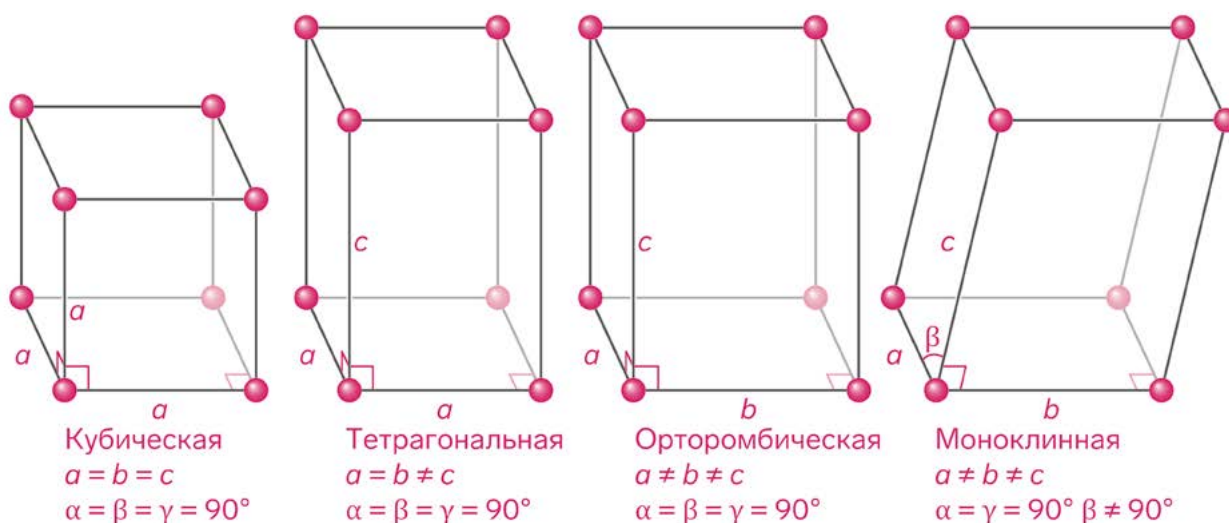


Рис. 2.1. Основные типы элементарных ячеек

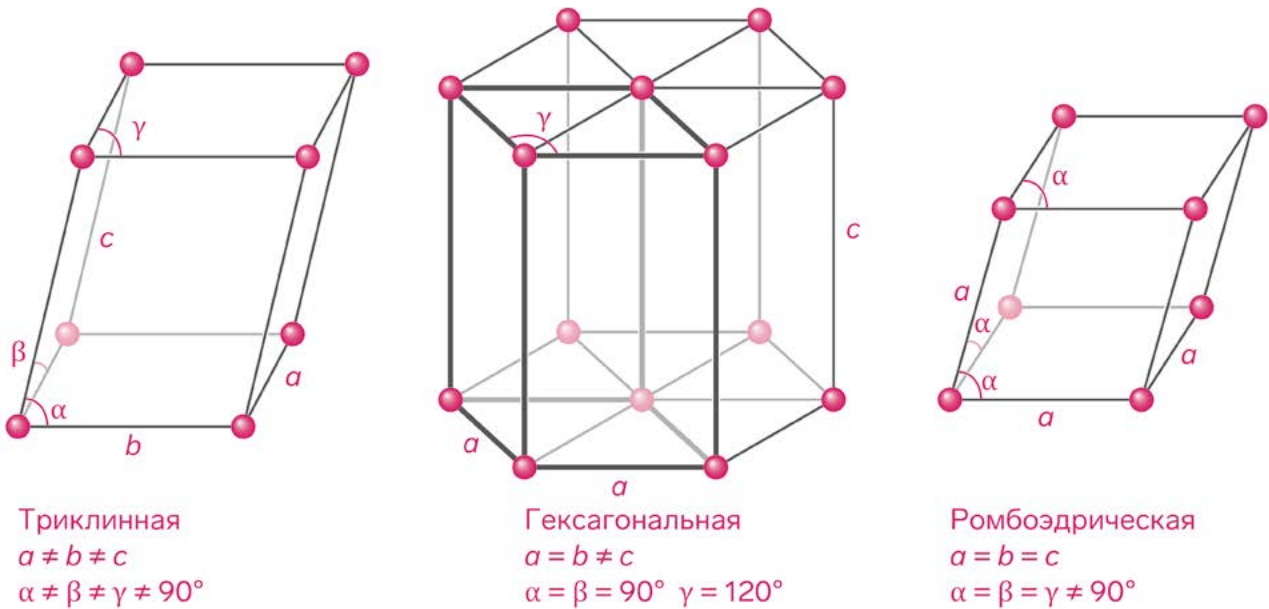


Рис. 2,2. Основные типы элементарных ячеек

В олимпиадных заданиях наиболее часто встречаются два основных типа из перечисленных выше, являющиеся наиболее симметричными:

- 1) Кубическая – $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 2) Гексагональная – $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Кубические элементарные ячейки обычно разделяют на несколько видов в зависимости от типа центровки:

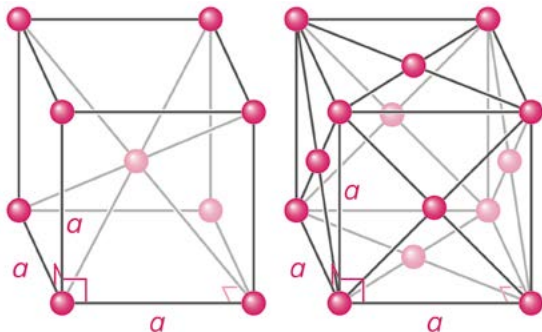


Рис. 3. Типы кубических элементарных ячеек

- 1) Прimitives кубическая ячейка (ПК) – атомы только в вершинах элементарной ячейки.
- 2) Объёмноцентрированная кубическая (ОЦК) – атомы в вершинах элементарной ячейки и в её центре.
- 3) Гранецентрированная кубическая ячейка (ГЦК) – атомы в вершинах элементарной ячейки и в центре каждой её грани.

В кубических элементарных ячейках возможны 4 типа расположения атомов в пространстве – внутри, на ребре, на грани и в вершине. Атомы, находящиеся внутри ячейки, принадлежат ей полностью, в то время, как атомы на ребре принадлежат ей на $\frac{1}{4}$, на грани – на $\frac{1}{2}$ и в вершине – на $\frac{1}{8}$. Наглядно это можно представить следующим образом: сложите мысленно кубы друг с другом и посмотрите, сколько из них соприкасаются в данной точке.

Исходя из полученных представлений о принадлежности атомов ячейке несложно убедиться, что в примитивной кубической ячейке (ПК) содержится всего $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом, в объёмноцен-

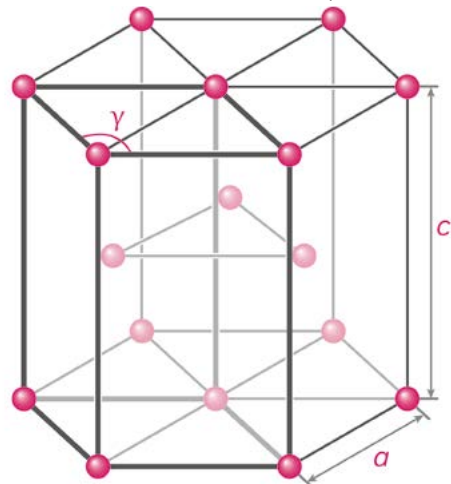


Рис. 4. Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

трированной (ОЦК) – $1+8\cdot\frac{1}{8}=2$ атома, а в гранецентрированной – $6\cdot\frac{1}{2} + 8\cdot\frac{1}{8}=4$ атома.

Из всех гексагональных ячеек участники химических олимпиад чаще всего имеют дело с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ), которая представлена на рис. 4. Однако традиционно при изображении данной элементарной ячейки её трижды поворачивают вокруг оси проходящей через вершину с углом 120° параллельно оси аппликат (ось z). Поэтому вместо ожидаемых двух атомов в данной элементарной ячейке их оказывается 6 ($3\cdot 1 + 2\cdot 1/2 + 12\cdot 1/6$).

Кратко основные типы кубических и гексагональных ячеек, фигурирующие в заданиях химических олимпиад, представлены в следующей таблице 1.

Таб. 1. Информация по основным типам ячеек

Тип ячейки	ПК	ОЦК	ГЦК	ГПУ
Число атомов в ячейке	1	2	4	6
Число ближайших соседей	6	8	12	12
Доля объёма ячейки, занятая атомами	0.52	0.68	0.74	0.74
Пример вещества	α -Po	α -W	Cu	Mg

Полиэдр, образуемый ближайшими соседями

ПК	октаэдр	ОЦК	куб
ГЦК	кубоктаэдр	ГПУ	гексагональный кубоктаэдр

Однако далеко не все вещества кристаллизуются в ячейках одного из этих 4 типов. Например, для кремния известна модификация Si-V, устойчивая при высоком давлении, кристаллизующаяся в плотной гексагональной упаковке (слои из атомов кремния накладываются друг на друга «атом на атом», а не «атом в лунку предыдущего слоя», как в ГПУ).

Перейдём к рассмотрению кристаллического строения веществ, содержащих в себе атомы

как минимум двух разных типов. Атомы большего радиуса обычно занимают элементарную ячейку не полностью – между ними располагаются пустоты различной геометрии, в которых находятся атомы меньшего радиуса. Наиболее часто пустоты бывают тетраэдрическими (пустоту образуют 4 шара), октаэдрическими (пустоту образуют 6 шаров) и кубическими (пустоту образуют 8 шаров), однако известны также квадратные, тригонально-призматические и прочие пустоты.

Например, в гранецентрированной кубической ячейке располагаются 8 тетраэдрических и 4 октаэдрические пустоты, а в ГПУ – 12 тетраэдрических и 6 октаэдрических. Вообще в любой плотнейшей упаковке (ГЦК или ГПУ) на 1 атом приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты.

Приведённые выше расчёты числа атомов с учётом поправочных коэффициентов верны только для частиц одного типа. В случае бинарных или тернарных соединений приходится проводить аналогичные расчёты для всех типов атомов, а затем определять простейшую формулу вещества.

Введём некоторые понятия, которые помогут лучше описать элементарные ячейки веществ, образованных атомами химических элементов нескольких типов:

- 1) Координационное число – число ближайших к атому одного типа соседей другого типа
- 2) Координационный полиэдр – геометрическая фигура, которую образуют ближайшие соседи другого типа
- 3) Число формульных единиц z – количество простейших формул вещества, помещающихся в одну элементарную ячейку, например, если простейшая формула вещества АВ, а из расчёта было получено, что в ячейке находятся 4 атома А и 4 атома В, то есть A_4B_4 , то $z = 4$

Рассмотрим ячейку структурного типа хлорида натрия. В ней большие по радиусу ионы хлора составляют ГЦК, в октаэдрических пусто-

тах которой располагаются меньшие катионы натрия.

Несложно убедиться, что каждый ион натрия окружён шестью хлорид-ионами, также как и каждый хлорид-ион окружён шестью катионами натрия, поэтому $KЧ(Na) = KЧ(Cl) = 6$. Координационные полиэдры каждого из ионов представляют собой октаэдры.

Рассчитаем количество формульных единиц в структурной ячейке данного типа:

$$n(Na) = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$$

$$n(Cl) = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$$

Таким образом, в элементарной ячейке находятся 4 атома натрия и 4 атома хлора, то есть в 4 раза больше, чем в NaCl, поэтому $z = 4$.

Основные типы кристаллических решёток приведены в таблице 2.

Изображения элементарных ячеек веществ, кристаллизующихся в этих структурных типах представлены в приложении к данной статье. Стоит отметить, что в зависимости от условий одно и то же химическое вещество может обладать различным кристаллическим строением – то есть образовывать различные полиморфные модификации. В качестве примера можно рассмотреть хлорид цезия, который из-за достаточно большого радиуса катиона при обычном давлении кристаллизуется в структурном типе CsCl (приложение), однако при повышенном давлении данное вещество превращается в модификацию, относящуюся к структурному типу галита NaCl (приложение). Гексагональным аналогом структурного типа галита является тип арсенида никеля NiAs (приложение), в котором кристаллизуется всем известный дисульфид железа – пирит FeS₂, кристаллическая структура которого устроена следующим образом: на месте никеля расположены ионы железа, а вместо мышьяка – ионы S₂²⁻.

Таб. 2. Основные типы кристаллических решёток.

Структурный тип	Тип элементарной ячейки	Примеры соединений
Хлорид натрия	Кубическая	VO, LiF, LiCl, NaF
Арсенид никеля	Гексагональная	NiAs, FeS
Сфалерит	Кубическая	ZnS, CuF, CdSe, BeS, GaP
Вюрцит	Гексагональная	ZnS, CdS
Хлорид цезия	Кубическая	CsBr, CsI, NH ₄ Cl, TlCl
Антифлюорит	Кубическая	Li ₂ O, K ₂ S
Флюорит	Кубическая	BaF ₂ , ZrO ₂
Триоксид рения	Кубическая	WO ₃ , ReO ₃
Перовскит	Кубическая	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , CsCoCl ₃

Зачастую при описании структуры сложных бинарных или тернарных соединений можно использовать аналогии с более простыми структурными типами. Например, гексаборид кальция CaB₆ (приложение) кристаллизуется в структурном типе CsCl (приложение): большие по размеру фрагменты B₆ образуют примитивную кубическую ячейку, в кубических пустотах внутри которой находятся атомы Ca. Уместна похожая модель будет и при описании структуры гексахлороплатината (IV) калия K₂[PtCl₆] (приложение), кристаллизующегося в элементарной ячейке, внешне напоминающей тип антифлюорита Li₂O (приложение), в которой ионы [PtCl₆]²⁻ образуют ГЦК – ячейку, все тетраэдрические пустоты в которой заняты катионами калия.

В ряде задач по кристаллохимии необходимо рассчитывать плотность вещества исходя из его молярной массы или наоборот. Для подобных вычислений обычно используют следующую формулу:

$$\rho = \frac{z \cdot \mu}{N_A \cdot V}$$

ρ – плотность вещества (кг/м³)

z – число формульных единиц

μ – молярная масса (кг/моль)

V – объём элементарной ячейки (м³)

N_A – число Авогадро (6,022·10²³ моль⁻¹)

Отдельное внимание следует обратить на размерности, в которых необходимо подставлять величины в данную формулу!

Задания для самостоятельного решения

Задание №1

Дополните таблицу с основными структурными типами, добавив в неё колонки с рассчитанными числом формульных единиц z , координационными числами и координационными полиэдрами всех атомов.

Задание №2

В 1841 году шведский химик Карл Мосандер сообщил об открытии нового элемента, обна-

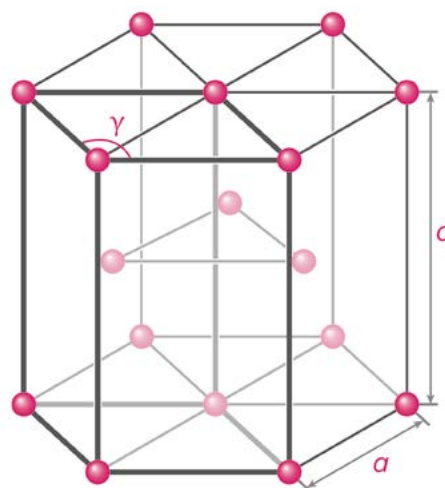


Рис. 5. Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

руженного им в солях церия, однако в 1885 году Ауэр фон Вельсбах показал, что этот элемент является смесью двух других – X и Y. Оба элемента имеют одинаковую кристаллическую структуру, которая соответствует гексагональной плотнейшей шаровой упаковке, элементарная ячейка которой изображена на рисунке 5

Таб. 3. Данные задачи №2

	ρ , кг/м ³	a , пм	c , пм
X	6775	367.0	591.4
Y	7003	365.5	590.1

Определите металлы, ответ подтвердите расчётом.

Дополнительные данные:

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Задание №3

*«Верно ли – или мне почудилось? – что электричество преобразило мир вещей в гигантский трепещущий нерв, раскинувшийся на сотни километров в одно мгновение?»
(Натаниель Готорн)*

Современную жизнь человека просто невозможно представить без разнообразных приборов. Одними из наиболее перспективных

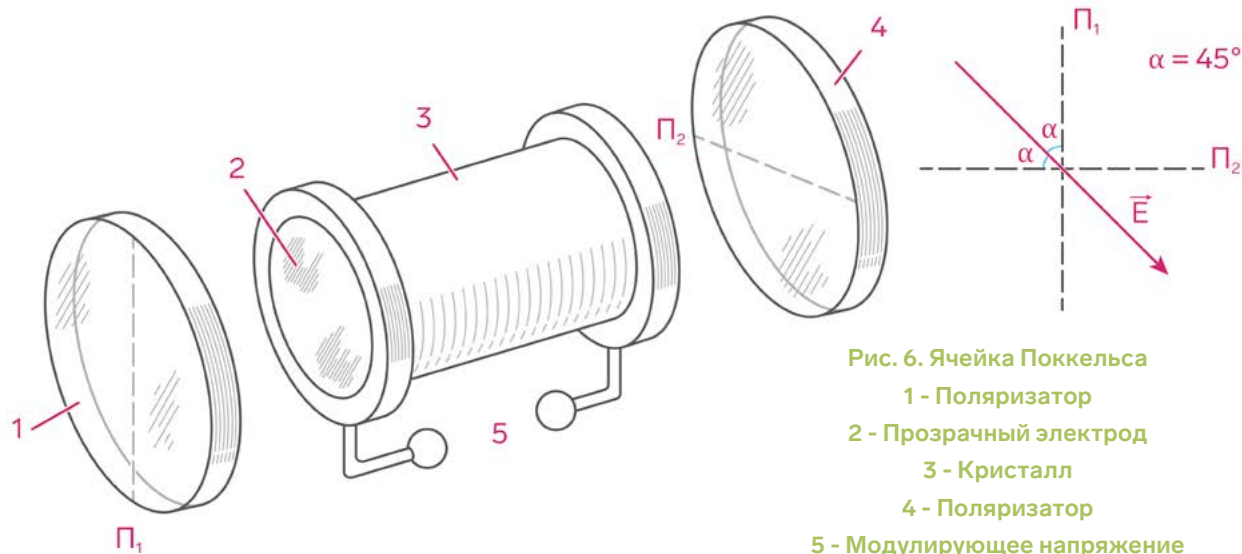
являются быстродействующие оптические затворы, которые находят широкое применение в науке и технике. Например, их используют для передачи информации оптическим способом с максимальной частотой порядка 10^{13} Гц, что позволяет реализовывать поистине огромную плотность потока данных.

Принцип работы данного устройства основан на линейном электрооптическом эффекте Поккельса, который состоит в появлении оптической анизотропии первоначально изотропного вещества при помещении его в электрическое поле.

Ячейка Поккельса состоит из двух взаимно пер-

Таб. 4. Данные задачи №3

Величина	Значение
ρ	4631.25 кг/м ³
z	2
a	5.494 Å
α	55.867°
K_2	$3.7 \cdot 10^{-10}$ м/В



пендикулярных поляризаторов Π_1 и Π_2 , между которыми расположена кристаллическая пластинка важного неорганического вещества X и источник электрического поля так, чтобы направление создаваемого поля составляло угол $\pi/4$ с главными плоскостями поляризаторов (см. рисунок 6).

Неорганическое соединение X можно получить при спекании карбоната лития с высшим оксидом Y_2O_5 некоторого химического элемента. Некоторые физические свойства полученного вещества, элементарная ячейка которого обладает тригональной сингонией, представлены в таблице 4.

1. Рассчитайте формулу неизвестного соединения X, определите металл Y.
2. Какую из пластинок, предложенных в п.5 требуется выбрать для создания данного оптического затвора?

3. Определите толщину кристалла X, при которой на длине волны $\lambda = 450$ нм при приложении электрического поля напряжённостью $E = 5 \cdot 10^5$ В/м оптический затвор «открывается».

Дополнительные данные:

1) Объём элементарной ячейки тригональной сингонии:

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$$

2) Эффект Поккельса:

$$n_e - n_o = K_2 E, \quad K_2 \text{ — постоянная Поккельса}$$

3) Связь разности оптических путей волн (Δ) и показателей преломления необыкновенной (n_e) и обыкновенной (n_o) волн:

$$\Delta = h(n_e - n_o) \quad h - \text{толщина пластинки}$$

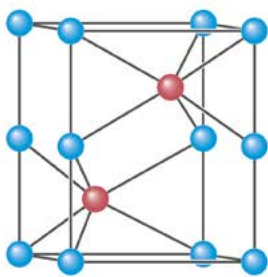
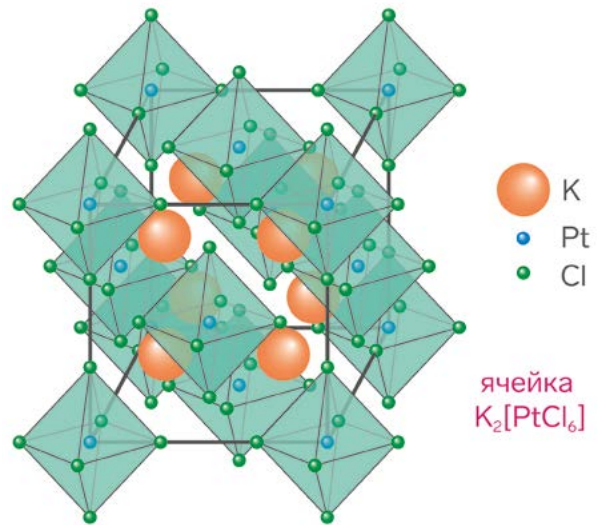
4) «Открытие» оптического затвора происходит в том случае, если плоскость поляризации света после прохождения пластинки совпадает с направлением оси Π_2 .

5) В волновой оптике чаще всего используют два вида кристаллических пластинок:

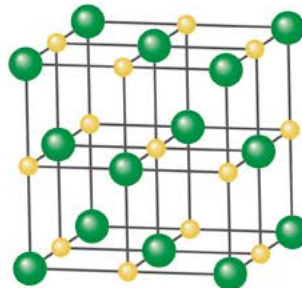
а) пластинка в «четверть волны» (создаёт $\Delta = \lambda/4$) - превращает плоскополяризованный свет в циркулярнополяризованный

б) пластинка в «полволны» (создаёт $\Delta = \lambda/2$) - поворачивает плоскость поляризации плоскополяризованного света на угол $\varphi = 2\beta$, где

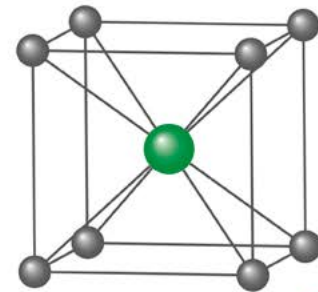
β – угол между направлением оси пластинки и плоскостью поляризации света.



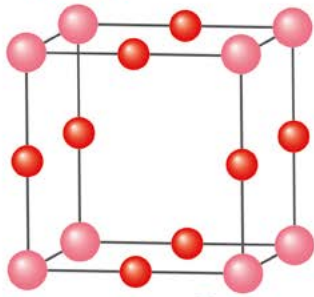
тип арсенида никеля ● Ni ● As



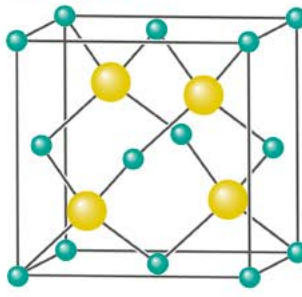
тип хлорида натрия ● Na ● Cl



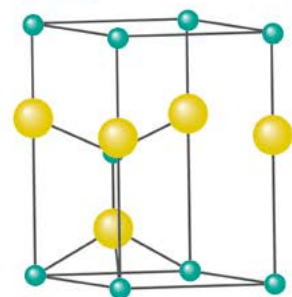
тип хлорида цезия ● Cs ● Cl



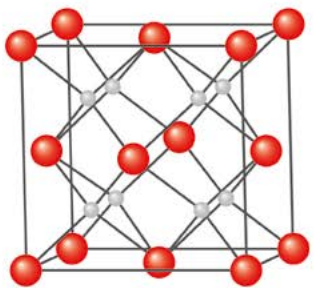
тип триоксида рения ● Re ● O



тип сфалерита ● Zn ● S

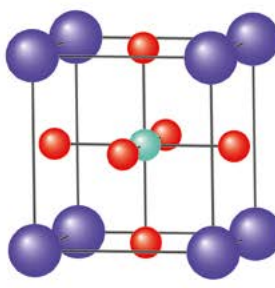


тип вюрцита



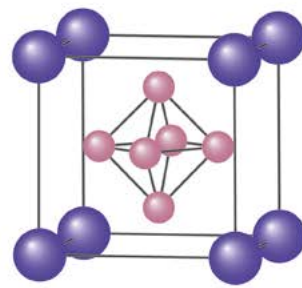
тип антифлюорита

● O ● Li



тип перовскита

● Ca ● Ti ● O



ячейка CaB₆

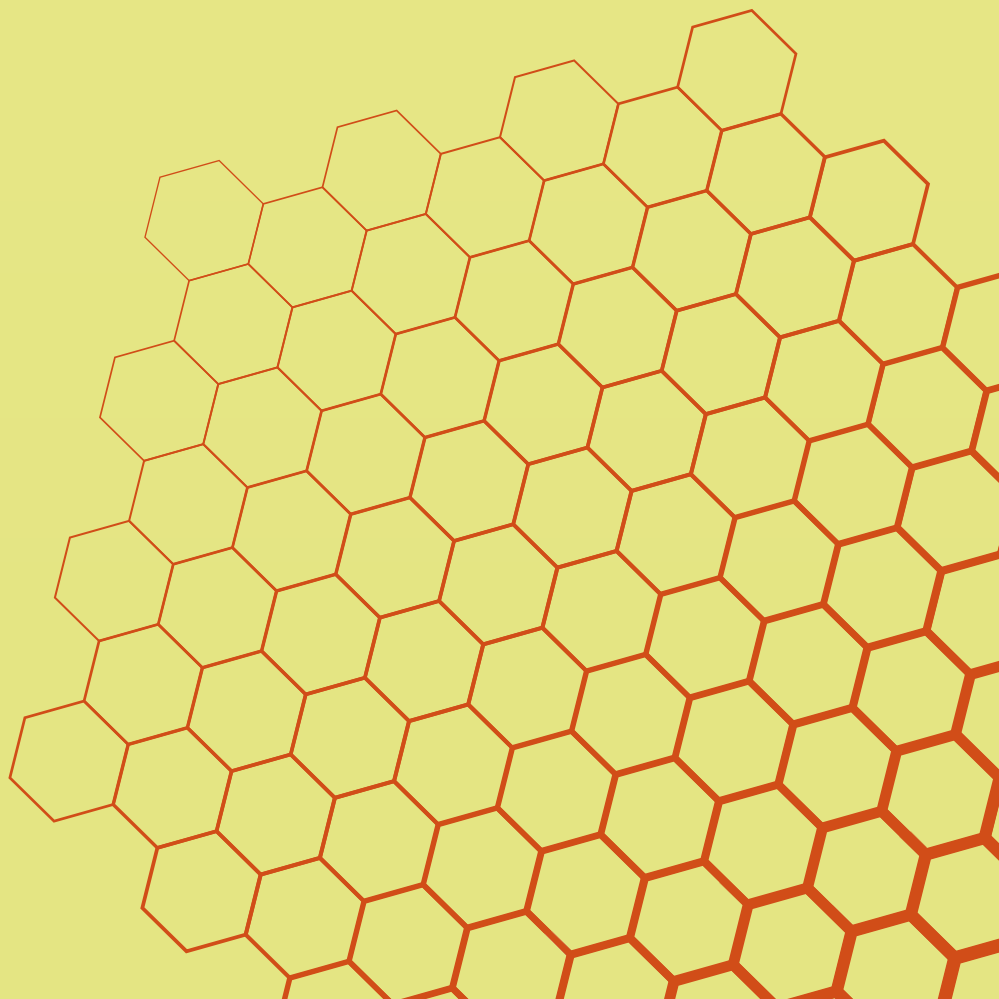
● Ca ● B

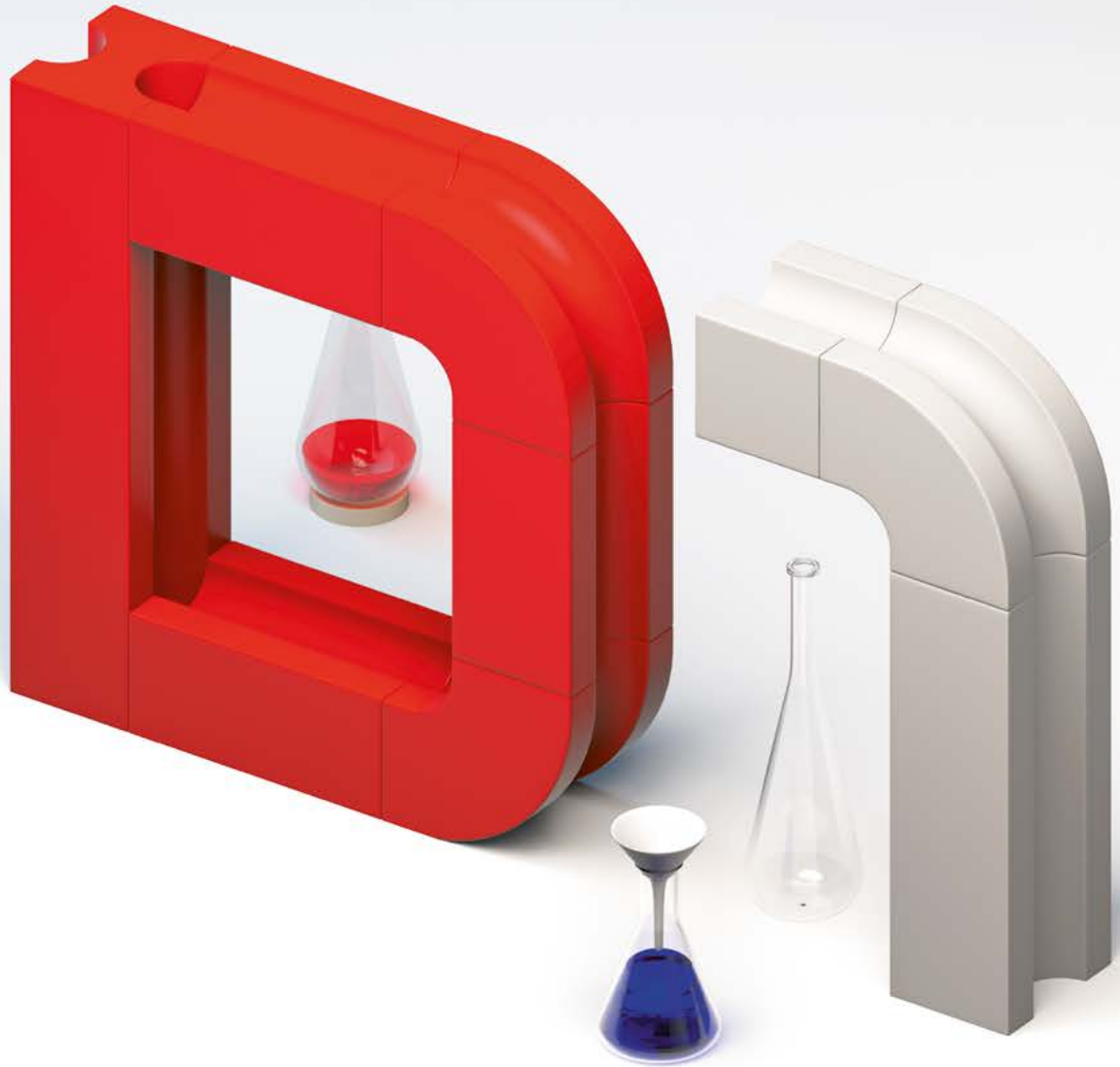
**Теория заканчивается, ждём работы
в лабах**

Варвара Олиферук, Санкт-Петербург

**Мне больше всего понравилось работать
с концентрированными кислотами, так
как я никогда с ними не работала**

Мария Гришина, Москва





Химия теллура

Андреев Максим Николаевич

инженер Химического факультета МГУ, кандидат химических наук,
преподаватель X химической образовательной программы

Старых Сергей Алексеевич

студент 5 курса Химического факультета МГУ,
преподаватель X химической образовательной программы

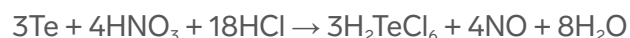
В статье приведено описание химических опытов, иллюстрирующих важнейшие свойства теллура как простого вещества и его соединений - оксида теллура(+4), теллуровой кислоты и его солей, галогенидных комплексов теллура. В проведении опытов участвовали также преподаватели и стажеры X химической программы А. Сибирцев, А. Галанин, М. Панюшкин. Важные сведения о теллуре авторам были сообщены доцентом Химического факультета МГУ Д.О. Чаркиным.



Рис. 1. Теллур

Опыт 1. Растворение теллура в царской водке

К пробирке с некоторым количеством порошка теллура прилейте заранее приготовленную царскую водку. Реакция начинается сразу и становится интенсивнее по мере разогревания содержимого пробирки. Растворение теллура сопровождается выделением бесцветного газа, бурящего на воздухе при выходе из пробирки.



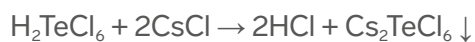
После окончательного растворения теллура получаем светло-зеленый раствор гексахлортеллуровой кислоты



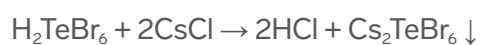
Рис. 2. Растворение теллура в царской водке

Опыт 2. Получение Cs_2TeCl_6

К раствору H_2TeCl_6 , полученному в предыдущем опыте, прилейте некоторое количество раствора хлорида цезия. Реакция протекает мгновенно, выпадает достаточно плотный осадок желто-зеленого цвета, представляющий собой соединение с формулой Cs_2TeCl_6 .

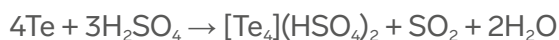
**Рис. 3.** Осадок Cs_2TeCl_6 **Рис. 4.** Осадок Cs_2TeBr_6 **Опыт 3.** Получение Cs_2TeBr_6

Поместите в пробирку некоторое количество оксида теллура (IV), добавьте к нему концентрированный раствор HBr и дождитесь полного растворения осадка. К полученному оранжевому раствору по каплям добавляйте раствор соли цезия. Реакция проходит мгновенно, образуется плотный оранжевый осадок Cs_2TeBr_6 .

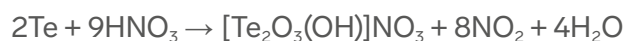


Опыт 4. Растворение теллура в олеуме

В пробирку с небольшим количеством порошка теллура аккуратно налейте олеум. Осадок растворится с образованием красного раствора. При разбавлении его водой окраска исчезает и выпадает черный осадок теллура.

**Рис. 5.** Раствор $[\text{Te}_4](\text{HSO}_4)_2$ **Рис. 6.** Осадок теллура**Опыт 5.** Получение оксогидроксонитрата теллура

Для проведения реакции теллур необходимо измельчить в ступке. К порошку теллура прилейте концентрированную азотную кислоту. Реакция начинается сразу и сопровождается выделением бурого газа. Для ускорения реакции пробирку нагревают. Образуется прозрачный раствор, имеющий светло-желтую окраску из-за растворенного оксида азота(IV). При кипячении раствор обесцвечивается.



При упаривании на водяной бане и последующем охлаждении из раствора кристаллизуется оксогидроксонитрат теллура в виде порошка белого цвета.



Рис. 7. Растворение теллура в азотной кислоте

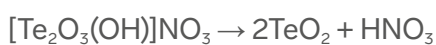


Рис. 8. Кристаллизация $[\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})]\text{NO}_3$



Рис. 9. Растворение $[\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})]\text{NO}_3$ в воде

Разбавим раствор, полученный растворением теллура в концентрированной азотной кислоте. При этом выпадает белый осадок. Если этого не происходит, концентрированный раствор оксогидроксонитрата выпаривают досуха. При этом происходит его разложение:



Образовавшийся оксид теллура, в отличие от оксогидроксонитрата, не растворим в воде.

Опыт 6. Изучение свойств TeO₂

Поместите некоторое количество оксида теллура в пробирку, прилейте к нему концентрированную соляную кислоту. Интенсивно встряхивая пробирку, можно добиться полного растворения осадка без дополнительного нагревания.

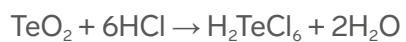


Рис. 10. Растворение TeO₂ в соляной кислоте

При растворении TeO₂ в щелочи даже при должном перемешивании содержимого пробирки никаких видимых изменений не наблюдается. Растворение происходит лишь при длительном нагревании раствора.



Рис. 11. Растворение TeO₂ в щелочи

Опыт 7. Получение TeI_4

К раствору H_2TeCl_6 , полученному в опыте 1, по каплям прибавьте раствор KI . Содержимое пробирки сразу окрасится в черный цвет, обусловленным образованием TeI_4 .



Рис. 11. Получение TeI_4



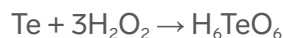
Рис. 12. Растворение теллура в H_2O_2



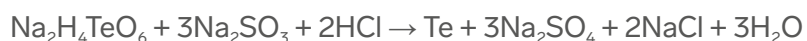
Рис. 13. Восстановление теллулата натрия сульфитом натрия

Опыт 8. Получение теллуровой кислоты

В пробирку с некоторым количеством порошка теллура или оксида теллура прилейте пергидроль – 30%-й раствор пероксида водорода. При нагревании смеси наблюдается выделение газа и очень медленное растворение теллура.

**Опыт 9.** Взаимодействие теллулата натрия с сульфитом натрия в водном растворе при подкислении

К подкисленному раствору теллулата натрия добавьте раствор сульфита натрия. В ходе реакции выделится сернистый газ и выпадает черный осадок теллура.



Опыт 10. Действие на теллулат натрия горячей концентрированной соляной кислоты

Нагрейте теллулат натрия с концентрированным раствором соляной кислоты. При этом наблюдается выделение хлора и образование желто-зеленого раствора гексахлоротеллуровой (+4) кислоты.



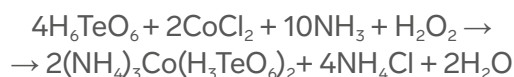
Рис. 14. Окисление соляной кислоты теллулатом натрия



Рис. 15. Образование дителлурида натрия

Опыт 11. Синтез теллулата кобальта(+3)-аммония $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{H}_3\text{TeO}_6)_2$

К раствору H_6TeO_6 , полученному в опыте 9, добавьте раствор хлорида кобальта и по каплям раствор аммиака до выпадения зеленовато-серого осадка.



Опыт 12. Получение дителлурида натрия

К порошку теллура прилейте концентрированный раствор гидроксида натрия и добавьте одну гранулу алюминия. Нагрейте раствор. Происходит растворение теллура и алюминия с образованием фиолетового раствора дителлурида натрия. При стоянии раствор обесцвечивается, из него выпадает черный осадок теллура.



Рис. 16. Раствор тетрагидротеллулата кобальта (+2)



Рис. 17. Раствор после добавления аммиака и пероксида водорода



Рис. 18. Выпадение осадка тригидротеллулата кобальта(+3)-аммония



Беталаины как природные индикаторы в пищевых соках

Трефилов Вадим Станиславович

студент 4 курса Химического факультета МГУ,
преподаватель X образовательной программы

Старых Сергей Алексеевич

студент 5 курса Химического факультета МГУ,
преподаватель X образовательной программы

1. Введение

Свежевыжатые соки или фрешы – это вкусные и, без сомнения, очень полезные напитки. В отличие от магазинных соков фрешы ускоряют метаболизм, придают бодрости, укрепляют сердечно-сосудистую систему и не содержат сахара. Более того, свежевыжатые соки, содержащие каротин, благотворно влияют на зрение, состояние зубов и десен, а, например, свекольный сок способствует естественному обновлению крови.

2. О, дивный новый мир беталаинов!

Мало кто знает, что пищевые соки можно использовать не только как средство утоления голода и жажды, но и в качестве сырья для получения химических веществ с интересными и полезными свойствами. Одним из наиболее активно изучаемых классов таких соединений являются беталаины – пигменты, имеющие желтую, оранжевую или красную окраску и характерные для растений семейства Гвоздичноцветные. С химической точки зрения они представляют собой производные индола, а роль предшественника биосинтеза беталаинов в живых организмах играет аминокислота тирозин. В свою очередь, самым известным из класса беталаинов

является вещество бетанин, выделяемое из красной столовой свеклы. Оно широко применяется в промышленности в качестве пищевого красителя «свекольного красного», а также обладает антиоксидантными, противораковыми и антимикробными свойствами.

3. Я еще и вышивать могу... И на машинке тоже...

Однако удивительные свойства беталаинов не ограничиваются только описанными выше. Было установлено, что свекольный сок способен выступать в роли кислотно-основного

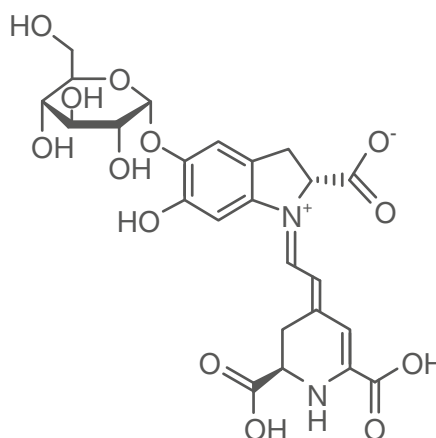


Рис. 1. Структурная формула бетанина

индикатора, т.е. может менять свой цвет в зависимости от pH среды. В кислой среде (pH 1-4) свекольный сок имеет насыщенную пурпурно-фиолетовую окраску, а в щелочных условиях (pH 10-14) становится ярко-желтым. Предполагается, что за это также ответственен бетанин, однако более подробного описания природы этого явления в русскоязычной литературе найдено не было. Поэтому нами было решено исследовать индикаторные свойства свекольного сока в рамках практико-

ориентированной задачи в ОЦ «Сириус».

4. Построение спектров поглощения кислотной и основной форм, определение изобестической точки.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре «ЗОМЗ КФК-3-01».

Из концентрата свекольного сока, предоставленного ОЦ «Сириус» для исследований, были приготовлены



Рис. 2. pH 1-4



Рис. 3. pH 7



Рис. 4. pH 10-14

Раствор 1 (pH = 13.67)				Раствор 2 (pH = 3.81)			
λ	A	λ	A	λ	A	λ	A
350	1.337	580	0.221	350	0.278	580	0.425
360	1.341	590	0.208	360	0.227	590	0.308
370	1.383	600	0.204	370	0.177	600	0.218
380	1.409	610	0.203	380	0.134	610	0.152
390	1.37	620	0.216	390	0.098	620	0.111
400	1.431	630	0.212	400	0.07	630	0.087
410	1.424	640	0.215	410	0.051	640	0.072
420	1.365	650	0.221	420	0.038	650	0.061
430	1.265	660	0.227	430	0.03	660	0.053
440	1.119	670	0.236	440	0.026	670	0.049
450	0.936	680	0.244	450	0.021	680	0.045
460	0.764	690	0.259	460	0.019	690	0.043
470	0.609	700	0.274	470	0.017	700	0.041
480	0.483	710	0.292	480	0.017	710	0.039
490	0.403	720	0.307	490	0.017	720	0.038
500	0.354	730	0.323	500	0.016	730	0.037
510	0.322	740	0.336	510	0.016	740	0.036
520	0.3	750	0.359	520	0.015	750	0.035
530	0.282	760	0.382	530	0.015	760	0.034
540	0.266	770	0.378	540	0.014	770	0.033
550	0.254	780	0.388	550	0.013	780	0.032
560	0.243	790	0.362	560	0.013	790	0.031
570	0.233	800	0.325	570	0.012	800	0.03

три раствора по следующей методике: в мерные колбы на 100 мл добавляли по 5 мл свекольного концентрата, расчетное количество NaOH или H₂SO₄ (растворы 1 и 2 соответственно) для достижения необходимого pH, после чего растворы доводили до метки дистиллированной водой.

Светопогложительные свойства каждого раствора изучались с помощью спектрофотометра.

Полученные данные приведены в таблице и на рисунке 5.

Видно, что полученные кривые пересекаются при $\lambda \approx 475$ нм. Такие точки пересечения спектров поглощения разных форм одного и того же вещества часто используют в аналитической химии для различного рода расчетов, и называют изобестическими точками.

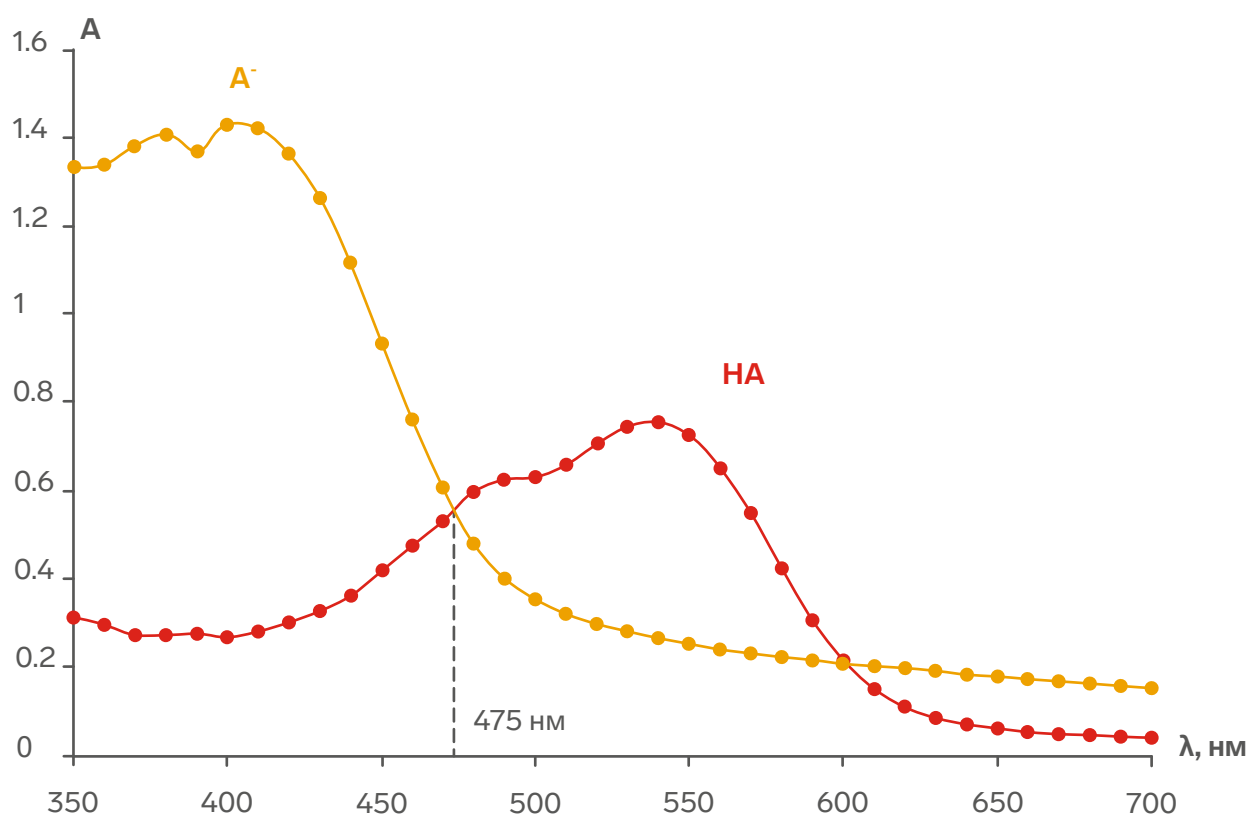


Рис. 5. Спектры поглощения свекольного сока при разном pH

Разберемся более подробно в особенности изобестических точек. Мы знаем, что оптическая плотность является аддитивной величиной, т.е. оптическая плотность системы, состоящей из нескольких компонентов, равна сумме оптических плотностей каждого из компонентов по отдельности:

$$A_{\text{общ}} = \sum_i A_i$$

Далее, по закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества и длине оптического пути, который проходит луч света:

$$A = \varepsilon(\lambda)lC$$

где l – длина оптического пути, C – концентрация, $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции, зависящий от длины волны проходящего света.

В любой момент времени отвечающее за окраску вещество (в нашем случае, бетанин) существует в растворе в виде 2-х форм: протонированной (или кислотной), обозначенной на графике НА (раствор 2), и депротонированной (или основной), обозначенной А- (раствор 1). В точке пересечения кривых на графике поглощения обеих форм будут равны, т.е.:

$$A_{\text{прот}} = A_{\text{депрот}}$$

$$\varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})_{\text{прот}} l C_{\text{прот}} = \varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})_{\text{депрот}} l C_{\text{депрот}}$$

Отсюда следует, что

$$\varepsilon(\lambda)_{\text{прот}} = \varepsilon(\lambda)_{\text{депрот}} = \varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})$$

Здесь мы воспользовались тем, что концентрация бетанина одинаковая в обоих растворах. Это предположение правомерно, т.к. аликвота свекольного сока и конечный объем обоих образцов были одинаковыми.

Итак, мы получили, что при длине волны, равной изобестической точке, коэффициенты экстинкции протонированной и депротонированной форм равны и мы можем без труда их вычислить. Это оказывается очень удобным в тех случаях, когда нам не нужно знать равновесные концентрации обеих форм в растворе, а достаточно определить суммарную их концентрацию или, иными словами, аналитическую концентрацию отвечающего за окраску вещества. В таком случае нам необходимо знать только оптическую плотность раствора при $\lambda = \lambda_{\text{изоб}}$, значение $\varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})$ и длину оптического пути:

$$\begin{aligned} A_{\text{общ}} &= \sum A_i = A_{\text{прот}} + A_{\text{депрот}} = \\ &= \varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})lC_{\text{прот}} + \varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})lC_{\text{депрот}} = \\ &= \varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})l \cdot (C_{\text{прот}} + C_{\text{депрот}}) \\ (C_{\text{прот}} + C_{\text{депрот}}) &= C_{\text{общ}} = \frac{A_{\text{общ}}}{\varepsilon(\lambda_{\text{изоб}})l} \end{aligned}$$

Следует подчеркнуть один важный момент. Все приведенные выше выкладки верны для системы, в которой только одно вещество отвечает за изменение окраски раствора. Однако будет большой ошибкой полагать, что за изменение окраски свекольного сока отвечает только бетанин. Да, предполагается, что бетанин вносит наибольший вклад, однако любые пищевые (или природные) продукты, экстракты и т.д. представляют из себя сложную, многокомпонентную систему, точный состав которых довольно трудно установить. Именно поэтому дальнейшее, более прецизионное изучение индикаторных свойств свекольного сока требует в первую очередь установления всех влияющих на его окраску химических соединений.

5. Механизм изменения окраски

Итак, мы ответили на вопрос «Что происходит?», остался вопрос «Как это происходит?», т.е. нужно разобраться с тем, за счет чего бетанин меняет свою окраску при изменении

pH среды. Точно установленного механизма в литературе найти не удалось, однако можно сделать ряд вполне реалистичных предположений. Молекула бетанина содержит 2 атома азота, один из которых имеет положительный заряд, и поэтому является сильной электроноакцепторной группой. В свою очередь, второй атом азота, через систему сопряженных π -связей, частично компенсирует этот положительный заряд, что понижает электронную плотность

на нем и делает связь N-H менее прочной. Именно поэтому при повышении pH раствора (т.е. при увеличении концентрации гидроксид анионов) это связь способна разрываться, вызывая перестройку сопряженной системы π -связей в молекуле и, как следствие, исчезновение положительного заряда на атоме азота. Такое перераспределение электронной плотности влияет на длину волны поглощаемого молекулой бетанина света, ввиду чего мы и наблюдаем изменение окраски раствора.

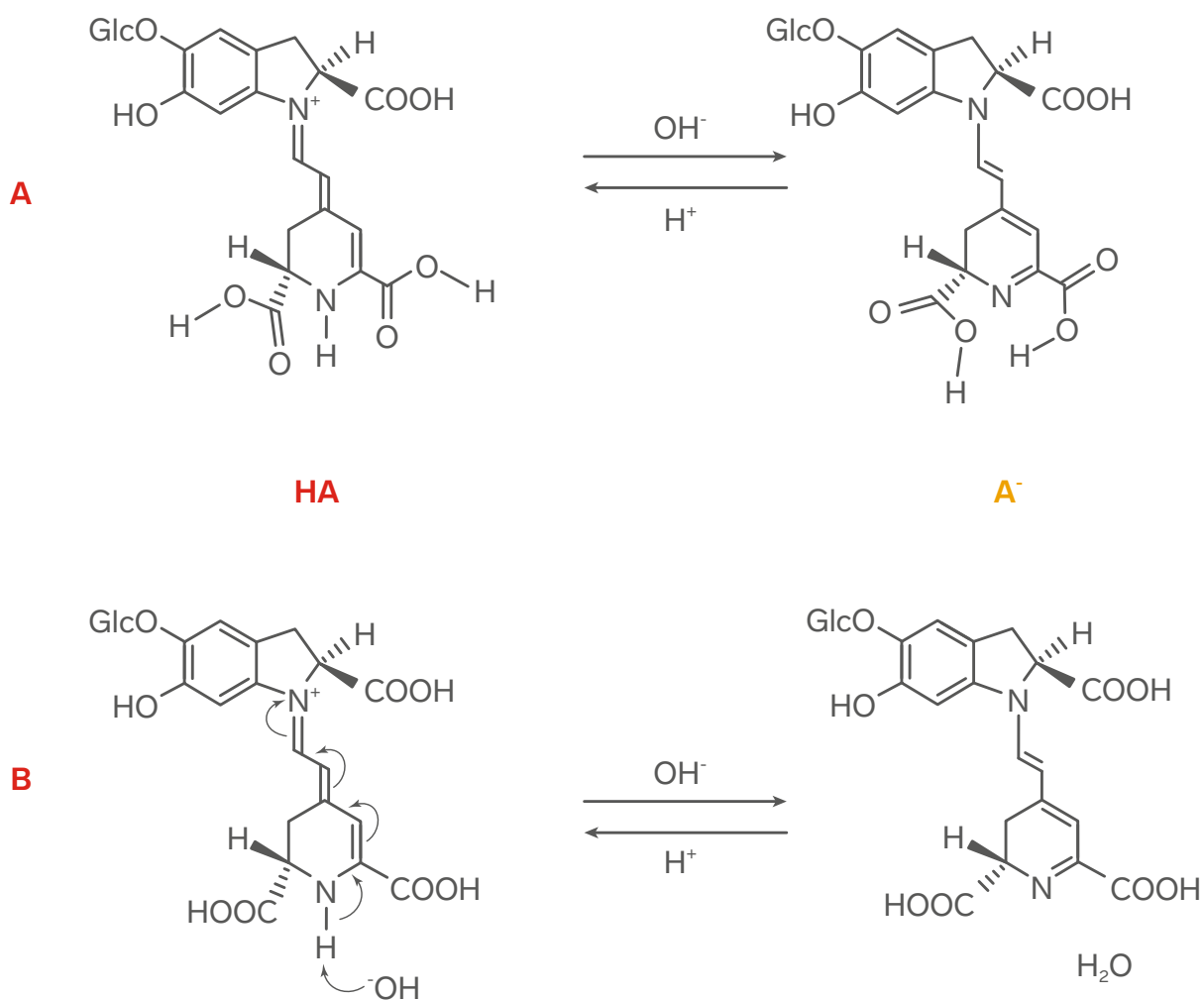


Рис. 6. (А) Структурные формулы протонированной (HA, красно-фиолетовый цвет) и депротонированной (A⁻, желтый цвет) форм бетанина. (В) Предполагаемый механизм взаимопревращения форм при изменении pH раствора

6. Заключение

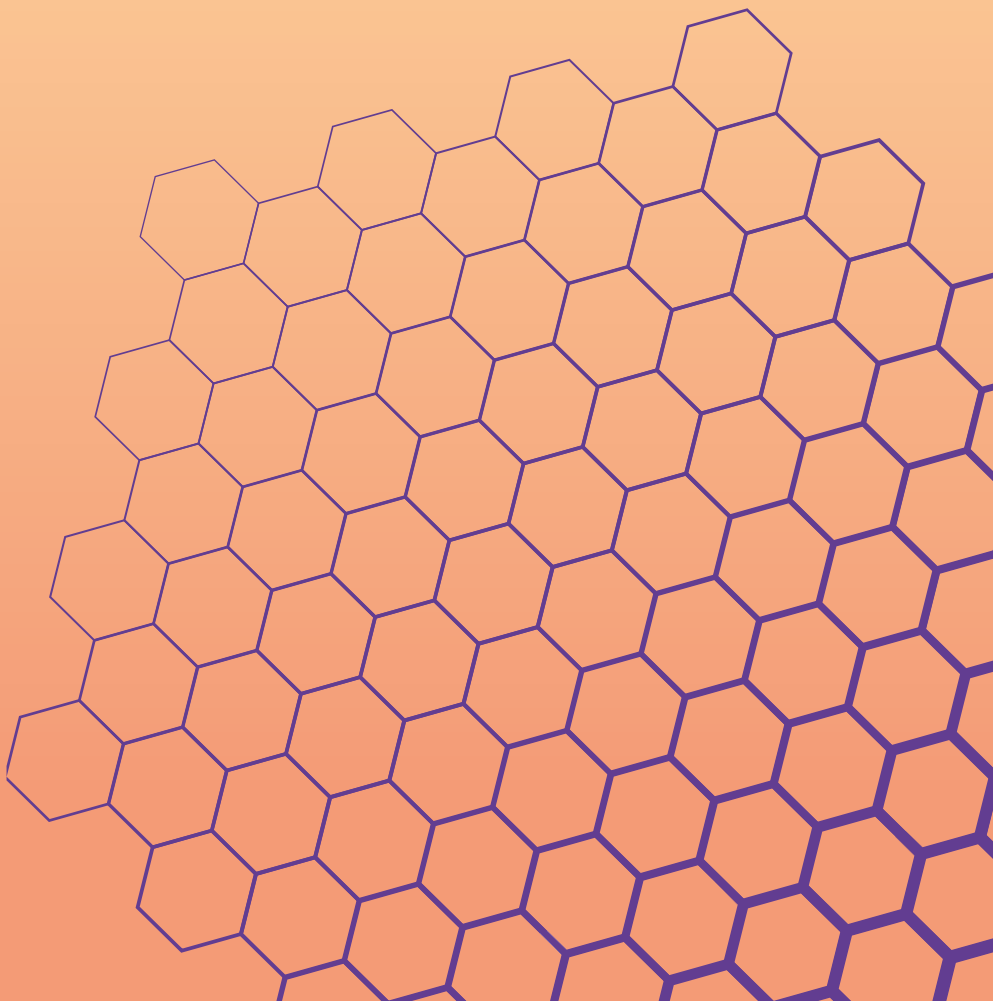
Таким образом, в рамках практико-ориентированной задачи на химической образовательной смене в ОЦ «Сириус» было проведено исследование свойств свекольного сока как кислотно-основного индикатора. В ходе работы были определены значения рН переходов различных форм бетанина, содержащегося в свекольном соке, получены спектры поглощения кислотной и основной форм, определена изобестическая точка и предложен механизм перехода двух вышеописанных форм друг в друга.

Вопросы:

1. Какие еще кислотно-основные индикаторы вы знаете? Перечислите не менее 3-х индикаторов, а также предложите механизмы, которые объясняют изменение окраски выбранных Вами индикаторов при различных рН.
2. Все ли химические вещества имеют окраску? Приведите критерии наличия у соединения окраски, а также укажите факторы, влияющие на ее интенсивность. Что такое хромофор и хромофорная группа?
3. Что такое спектр поглощения вещества? От чего зависит интенсивность поглощения раствора? Может ли на спектре поглощения быть 2 пика? 3 пика? Изобразите зависимость оптической плотности раствора от концентрации окрашенного вещества в нем. Как называется полученная кривая?
4. Константа диссоциации некоторой кислоты НА равна $K_a = 1 \cdot 10^{-4}$. При длине волны λ молярный коэффициент поглощения ионизированной формы A^- равен 250, а кислотная форма НА не поглощает. Найдите оптическую плотность раствора 0,1 М НА в кювете шириной 1 см.

**Если вы считаете, что химия - это скучно,
вы совсем не знаете химию**

Софья Шеромова, Кировская область





История одной медали

Семёнова Елизавета Дмитриевна

художник-керамист, член Московского Союза Художников,
учебный мастер кафедры керамики МГХПА им. С. Г. Строганова

Ратников Денис Сергеевич

преподаватель X образовательной программы, педагог АНО школы ЦПМ

Изготовление любого керамического изделия сопряжено с рядом особенностей и нюансов. Последовательность действий, температура обжига и другие моменты зависят от типа керамической массы, способа формования, размера предмета и тд

Здесь мы расскажем о процессе создания медали, который представляет собой традиционный метод изготовления керамического изделия с помощью гипсовой формы:

- Модель (прототип будущего изделия)
- Гипсовая форма
- Сырое изделие
- Удельный обжиг
- Роспись
- Политой обжиг

Итог: Готовое изделие - медаль



Рис. 1. Ученики за работой

А теперь подробнее по пунктам:

- 1) на основе разработанного нами эскиза (что вам напоминает рельеф?) скульптурным методом мы слепили из глины модель будущей медали.
- 2) Затем вокруг модели медали закрепили обечайку - ограничитель - и залили гипсовый раствор. Толщина стандартной гипсовой формы должна составлять около 3 см.

Гипс - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - широко используемый, вспомогательный материал в керамике, имеющий ряд замечательных свойств: гипс достаточно прочный и долговечный пористый - впитывает воду из глины, намокает, но не сильно, таким образом, что одну форму в день можно использовать несколько раз, затем, просушив - снова. В керамике используется строительный гипс прочностью от Г-8 до Г-16. Для работы в ёмкость - гипсовку - наливают воду и добавляют в неё гипс, примерно 1:1 и размешивают.



Рис. 2. Готовое изделие выходит из обжига

Получившийся гипсовый раствор называется литьевой гипс. В течении 20 минут твердеет - схватывается. *

3) После того, как гипс "схватился" - маркер этого - гипс становится горячим и твёрдым, мы вынули из формы глиняную модель- поместили форму с моделью в ёмкость с водой- глина размякла и её получилось легко вытащить.

Новую гипсовую форму мы просушили в сушильном шкафу, где поддерживается температура 50-60°C (до 80°C). При такой температуре наиболее быстро и безопасно высыхают изделия.

Затем в сухую гипсовую форму мы плотно утрамбовали глину. Это важно, чтобы точно отпечатались рельефы.

Керамическую массу для изделий мы выбрали светложгущуюся (кремового цвета) и низкотемпературную массу. (интервал обжига 1100-1150° С, если обжечь на более высокую температуру, то глина начнёт оплавляться и деформироваться, если на более низкую - то будет слишком хрупкой и слишком пористой)

Спустя некоторое время, подсохшая медаль извлекается из формы. Часть воды из глины впитывает гипс, часть испаряется в сушильном шкафу.

4) Перед обжигом нужно убедиться, что: глина высохла все неровности и недочеты исправлены, доделаны все детали - отверстие для подвеса. В утельном обжиге, при постепенном нагреве до 900°C, черепок обезвоживается, глина изменяет свои свойства : становится прочной и "необратимой" - её теперь нельзя размочить в воде (в отличие от просто высохшей глины, которую можно замочить, подсушить и снова лепить). А также в обжиге

глина уместается в размерах - это называется огневая усадка.

5) Для росписи мы использовали жёлтую, красную и оранжевую селено-кадмиевые глазури, которые по своим характеристикам подходят для низкотемпературной майоликовой массы. А также белую эмаль.

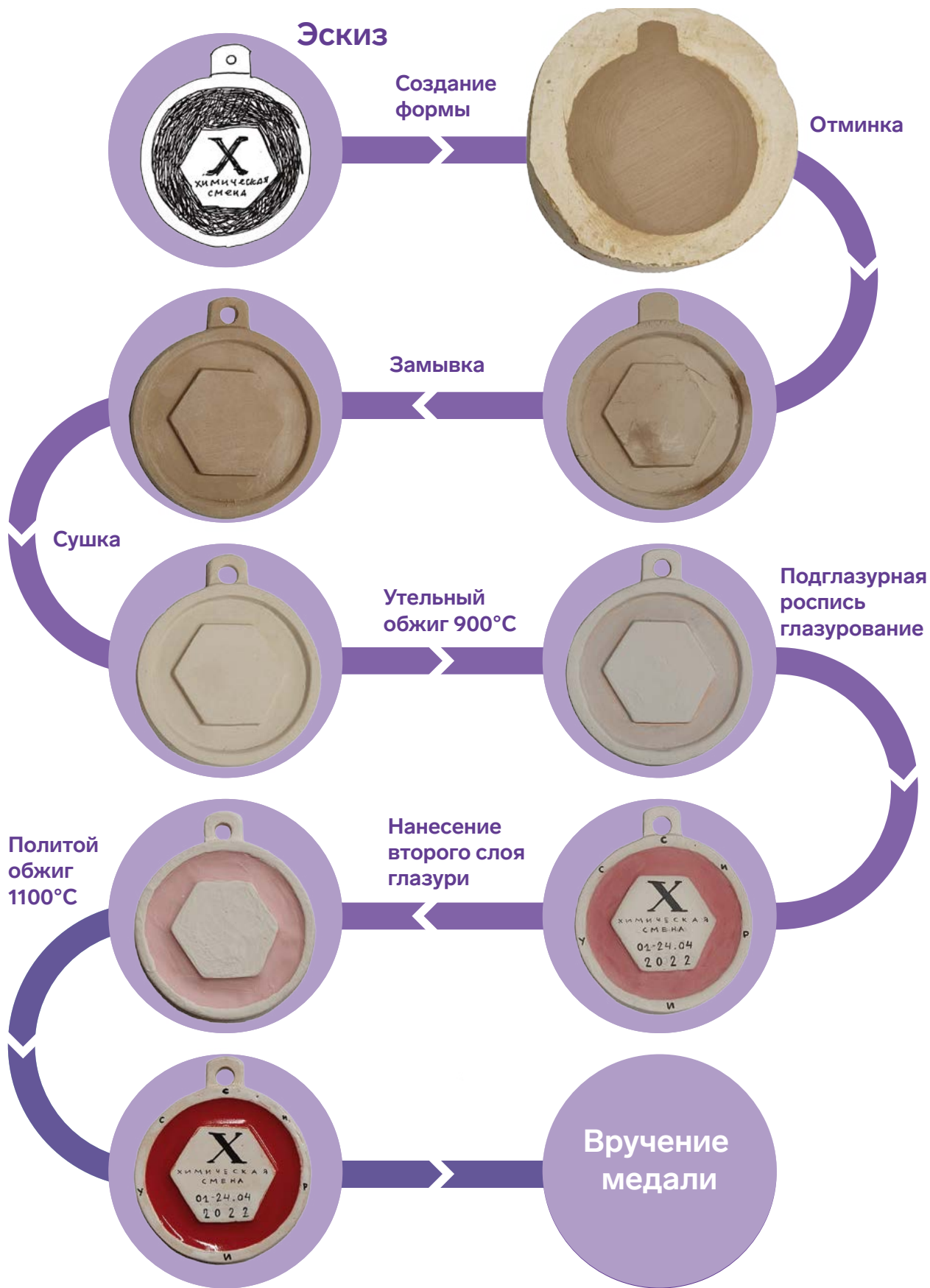
После нанесения двух-трех равномерных тонких слоев (после обжига черепок глины остаётся пористым и легко впитывает излишки глазури, на поверхности остается матовое глазурное покрытие), мы подписали медали чёрной подглазурной краской с помощью кисти, а краску развели с водой до состояния туши для каллиграфии и добавили каплю глицерина для лучшего скольжения, такая технология росписи по необожженной поверхности называется роспись по сырой эмали.

6) Теперь следует политой обжиг - обжиг изделий, покрытых глазурью.

Политой обжиг представляет собой постепенное нагревание изделий в печи со скоростью 150-200°C в час до температуры 1100° и небольшую выдержку (10-15 минут) на этой температуре и также постепенное, естественное охлаждение.

Мы намеренно не стали покрывать глазурью обратную сторону медали, иначе в процессе обжига - расплавления стекловидного покрытия - медаль приплавится к лещадке (полке в печи).

Авторы статьи с нетерпением ждут, когда медали будут вручены.





Теллур в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель X химической образовательной программы,
профессор МГУ им. М.В. Ломоносова,
доктор физико-математических наук

Теллур был открыт более двух веков назад. В 1782 г. горный инспектор Франц Йозеф Мюллер исследовал золотоносную руду, найденную на территории тогдашней Австро-Венгрии. Эту руду называли тогда «парадоксальное золото» (*Aurum paradoxicum*), «белое золото» (*Aurum album*), «сомнительное золото» (*Aurum problematicum*). Последнее название связано с тем, что состав руды не удавалось определить. Именно из этого «золота» Мюллер выделил новый металл, но надежно доказать его новизну не смог. Лишь через 16 лет немецкий химик Мартин Клапрот выделил из «белого золота» новый элемент в чистом виде и определил его важнейшие свойства. Поскольку элемент был получен "от матери земли", он получил название «тел-

лур», от латинского слова «tellus» – Земля. Приоритет открытия теллура Клапрот честно отдал Мюллеру. Возможно потому, что к этому времени он сам уже открыл два новых элемента – цирконий и уран, а также соучаствовал в открытии еще трех элементов.

Мюллер был австрийским подданным, поэтому марка в честь его 250-летнего юбилея была выпущена в Австрии (рисунок 1), однако родился Мюллер на территории нынешней Румынии, и эта страна также считает его своим ученым. Румынская марка (рисунок 2) с его изображением была приурочена к Международному году химии. А вот Клапрот чести быть изображенным на марках, к сожалению, не удостоился. Хотя в истории



Рис. 1. Австрия, 1992. Портрет Ф. Мюллера



Рис. 2. Румыния, 2011. Марка, посвященная Международному году химии



Рис. 3. ЦАР, 1999. Минерал сильванит



Рис. 4. Аруба, 2018. Солнечная энергия

химии он сыграл значительно более важную роль, чем Мюллер. Именно Клапрот разработал метод гравиметрического анализа, а также открыл явление полиморфизма, доказав, что минералы кальцит и арагонит имеют одинаковый состав CaCO_3 .

По распространенности теллур относят к редким элементам: его содержание в земной коре составляет всего 1 ppb (частей на миллиард). Интересно, что содержание теллура во Вселенной оценивается в 9 раз больше. Известно около 100 его минералов, из которых на марки попал один – сильванит, совместный теллурид золота и серебра $(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$ (рисунок 3). Это – один из немногих минералов, в состав которых золото входит в виде соединения.

Теллур и его соединения имеют разнообразные, хотя и не масштабные применения. Одно из наиболее интересных – тонкопленочная фотовольтаика. Теллурид кадмия CdTe – полупроводник, у которого ширина запрещенной зоны хорошо соответствует спектру солнечного излучения. Кроме того, он довольно дешевый: солнечные панели (рисунки 4, 5) из CdTe стоят дешевле обычных панелей из кристаллического кремния, а эффективность преобразования солнечной энергии достигает 20%.

Вопросы.

1. Сколько миллиграммов теллура содержится в одной тонне земной коры?
2. Определите формулу сильванита, который содержит 6.27% Ag и 34.36% Au по массе.
3. Сильванит принадлежит моноклинной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 0.896$ нм, $b = 0.449$ нм, $c = 1.462$ нм, $\beta = 145.43^\circ$. На одну ячейку приходится три атома золота. Рассчитайте плотность сильванита.
4. Предложите способ выделения теллура из сильванита.
5. Ширина запрещенной зоны теллурида кадмия 1.49 эВ. Какой длине волны это соответствует?



Рис. 5. Индия, 2007. Возобновляемая энергия

Ответы и решения

Решения к статье

О финальном этапе Всероссийской олимпиады по химии 2022 года

Задача 10-3. (Автор – А.А. Дроздов)

X – Fe₂(CH₃CN)₄

Опыт 1: 2FeI₂ + 3Cl₂ = 2FeCl₃ + 2I₂

Опыт 2: 3FeI₂ + 2O₂ = Fe₃O₄ + 3I₂

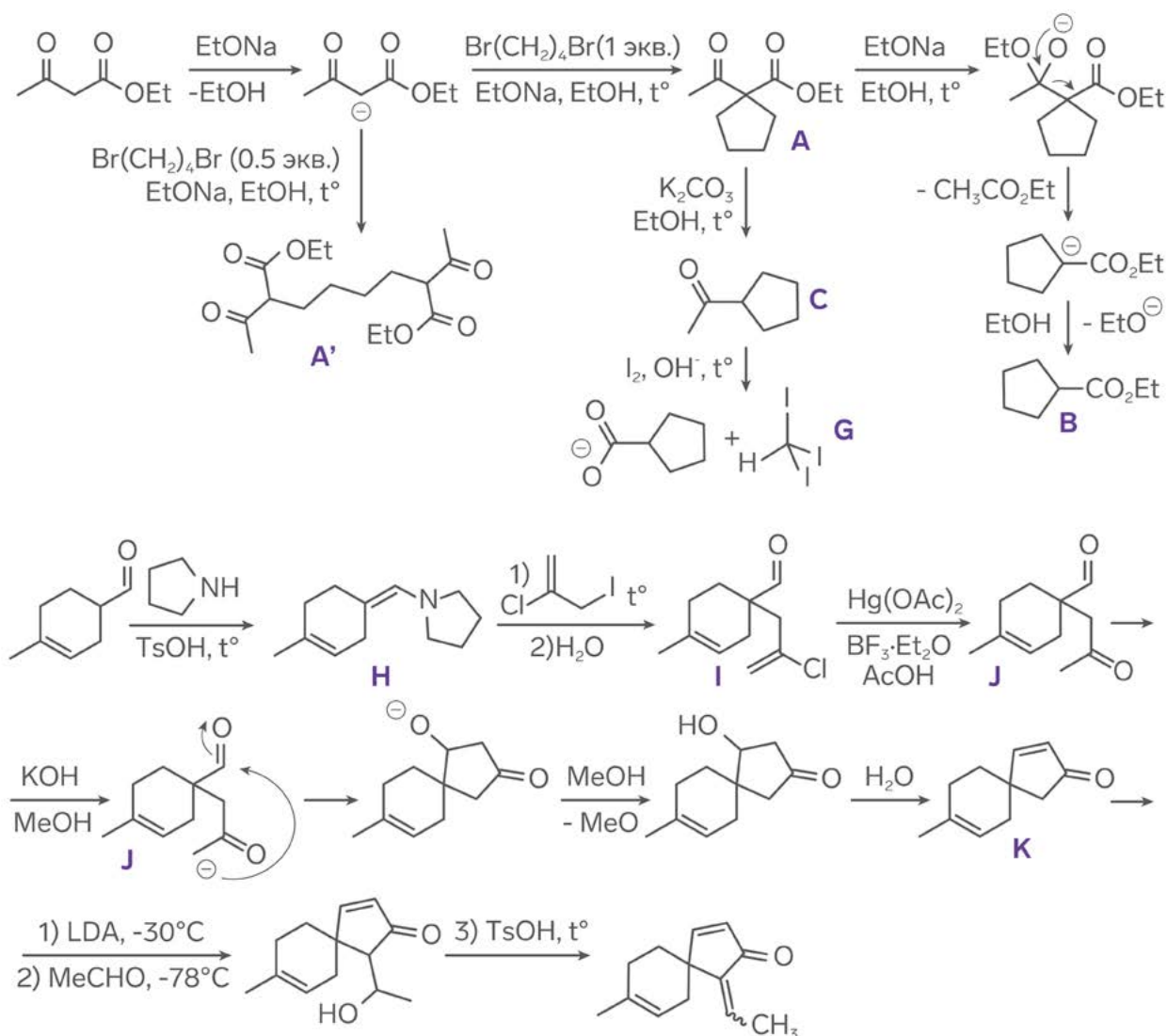
Опыт 3: FeI₂ + H₂ = Fe + 2HI.

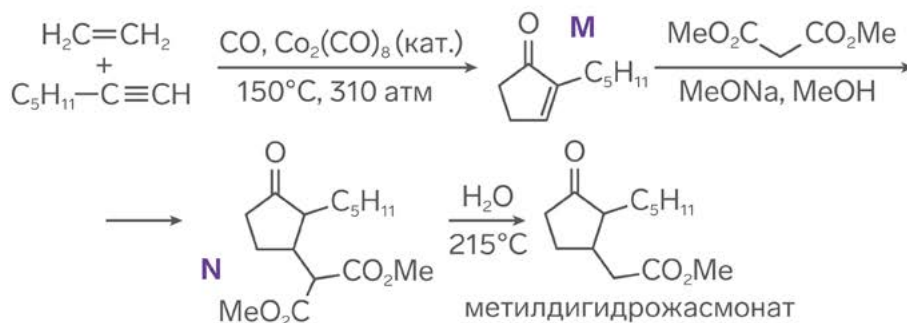
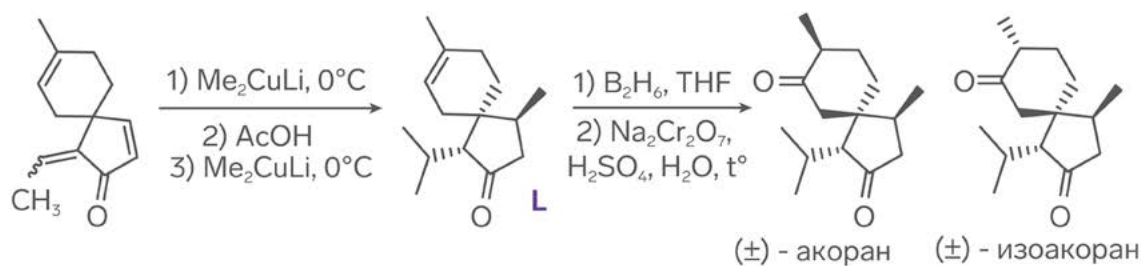
Опыт 4: FeI₂ + S = FeS + I₂

Опыт 5: FeI₂ + 2HF = FeF₂ + I₂ + H₂

Опыт 6: FeI₂(CH₃CN)₄ = FeI₂ + 4CH₃CN

Задача 11-4. (Автор – И.А. Трофимов)

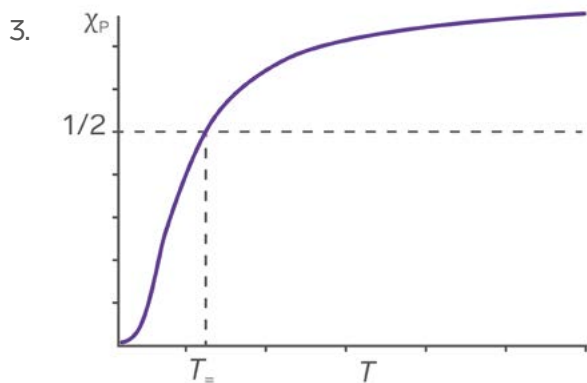




Задача ФХ-1. Физхимия без чисел. Самая простая реакция (Автор – В.В.Еремин)

1. $T_{\text{с}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$

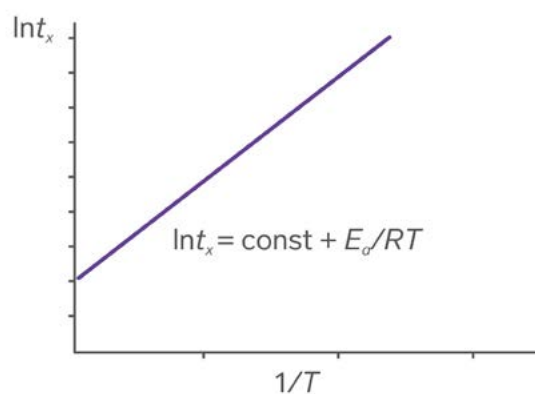
2. $\chi_{\text{P}} = \frac{K}{K+1}$



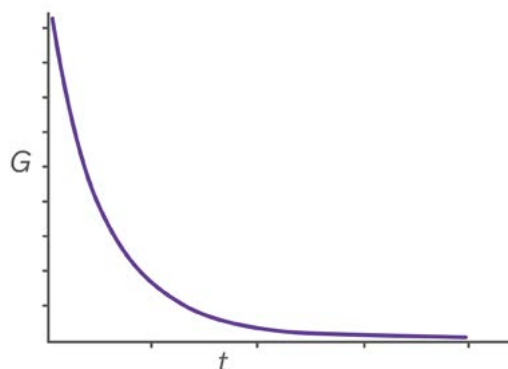
4. $\chi_{\text{P}}(\infty) = \frac{e^{\Delta S^\circ/R}}{1 + e^{\Delta S^\circ/R}}$

5. При высоких температурах.

6. $t_x \sim \frac{1}{k} \sim e^{E_a/RT}$



7.



Решение к задачам преподавателей

Задача №1. (Автор – Н.С. Крысанов)

X – Sc

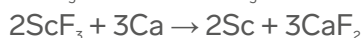
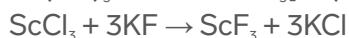
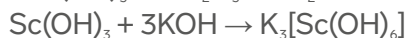
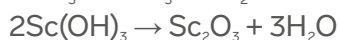
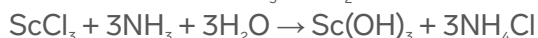
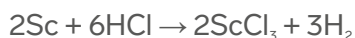
A – ScCl₃

B – Sc(OH)₃

C – Sc₂O₃

D – K₃[Sc(OH)₆]

E – ScF₃



A – хлорид скандия (III)

D – гексагидрокоскандиат (III) калия

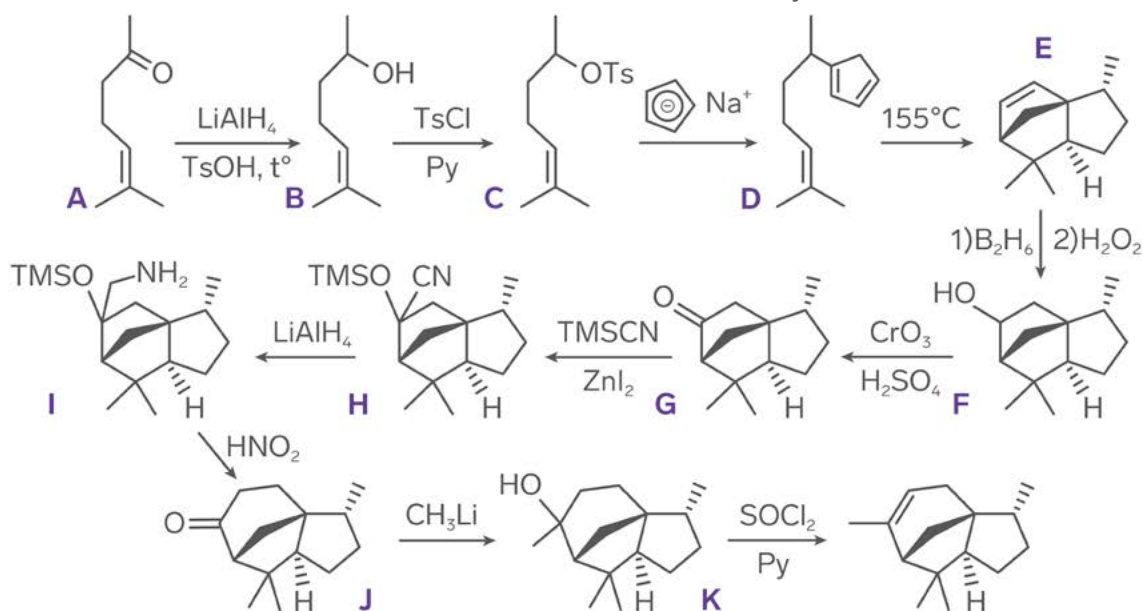
Задача №3. (Автор – В.И. Ларионов)

1. 1672-1725 гг

2. Вращает плоскость поляризации света в направлении против часовой стрелки.

3. Реакция Дильса — Альдера

4. Решение ниже:



Задача №2. (Автор – Б.К. Курамшин)

$$1. \Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = \Delta H_{\text{исп}}^{\circ} / T = 21070 / 272.5 = 77.3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

$$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} = T\Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 77.3 \cdot 261.3 = 20199 = 20.2 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

2. По принципу Ле-Шателье, при более низких температурах.

3. По принципу Ле-Шателье, давление не влияет на положение равновесия.

$$4. \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K = +6294 \text{ Дж}/\text{моль} = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}, \Delta_r S^{\circ} = -30.2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

$$S^{\circ}(\text{изо-C}_4\text{H}_{10(\text{г.})}) = S^{\circ}(\text{изо-C}_4\text{H}_{10(\text{ж.})}) + \Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 277.3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

$$S^{\circ}(\text{н-C}_4\text{H}_{10(\text{ж.})}) = S^{\circ}(\text{изо-C}_4\text{H}_{10(\text{г.})}) - \Delta_r S^{\circ} = 307.5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

$$S^{\circ}(\text{н-C}_4\text{H}_{10(\text{ж.})}) = S^{\circ}(\text{н-C}_4\text{H}_{10(\text{г.})}) - \Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 230.2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

5. 18% изобутана и 82% бутана.

6. а) 82.2% пропана и 17.8% бутана.

б) 71.4 МДж.

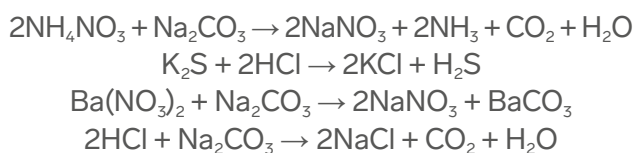
в) увеличивается, т.к. растет мольная доля бутана.

7. Из гимна Бутана.

Решение к задачам победителей конкурса

Задача №1. Мечь Колбочкина
(Автор – Комкова Екатерина)

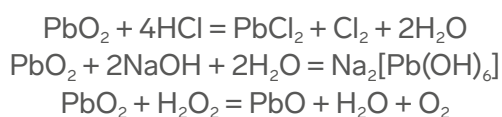
- 1 – HCl 2 – Na₂CO₃
3 – NaOH 4 – K₂S
5 – Ba(NO₃)₂ 6 – H₂O₂
7 – NH₄NO₃



Фенолфталеин меняет окраску Na₂CO₃, NaOH, K₂S, потому что их растворы имеют щелочную среду.

Так как в 6 пробирке находится перекись водорода и выделяется газ без запаха (кислород), то вещество X является окислителем. Об этом же говорит выделение хлора – едкого газа – из раствора хлороводорода.

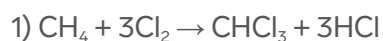
По массовой доле подходит PbO₂:
w(Pb) = 207/(207+16.2) = 207/239 = 86.6%



Задача №2. Formica
(Автор – Попова Ульяна)

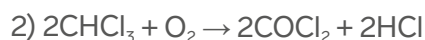
Исходя из описания осадка, **Е** - хлорид серебра. Тогда в составе **Х** точно есть атом хлора. Т.к. **Х** получают реакцией простого газообразного вещества **В** с **А**, можно предположить, что **В** - хлор. Изучив структурные формулы, можно понять, что в составе **Х** есть как минимум 4 атома, из которых хлора от 1 до 3. Из расчетов по массовой доле M(X)=119.5 г/моль, подходит CHCl₃.

Т.к. **В** - Cl₂, то CHCl₃ получают хлорированием метана, **А** - CH₄,

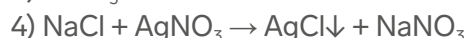


т.к. в условии говорится о побочных продуктах реакции, то продукты неполного замещения метана не могут являться **А**.

При окислении хлороформа образуется фосген, именно его использовали в качестве отравляющего вещества:



С - COCl₂, **Д** - HCl



3. Могут образовываться продукты неполного замещения: CH₃Cl, CH₂Cl₂.

4. Заметим, что общие атомы в структурных формулах - зеленые, значит это атомы хлора.

I - 1 атом хлора окружен 5 другими атомами, это может быть фтор. Проверим по молярной массе: 35.5/0.272=130.5 г/моль (130.5-35.5)/5=19 г/моль. **I** - ClF₅

III содержит 2 атома хлора и еще 7 других атомов - скорее всего **III** - Cl₂O₇

Массовая доля: 71/(71+16*7) * 100% = 38.8% - соответствует условию.

II -CHCl₃, это единственная формула, содержащая 3 атома хлора.

IV - содержит 1 атом хлора, 3 атома кислорода и 1 атом водорода, молярная масса **IV**

35.5/0.3047=116.5 116.5-35.5-1-16.3=32 - соответствует сере. **IV** - HSO₃Cl

Ответы к вопросам статьи
Теллур в филателии

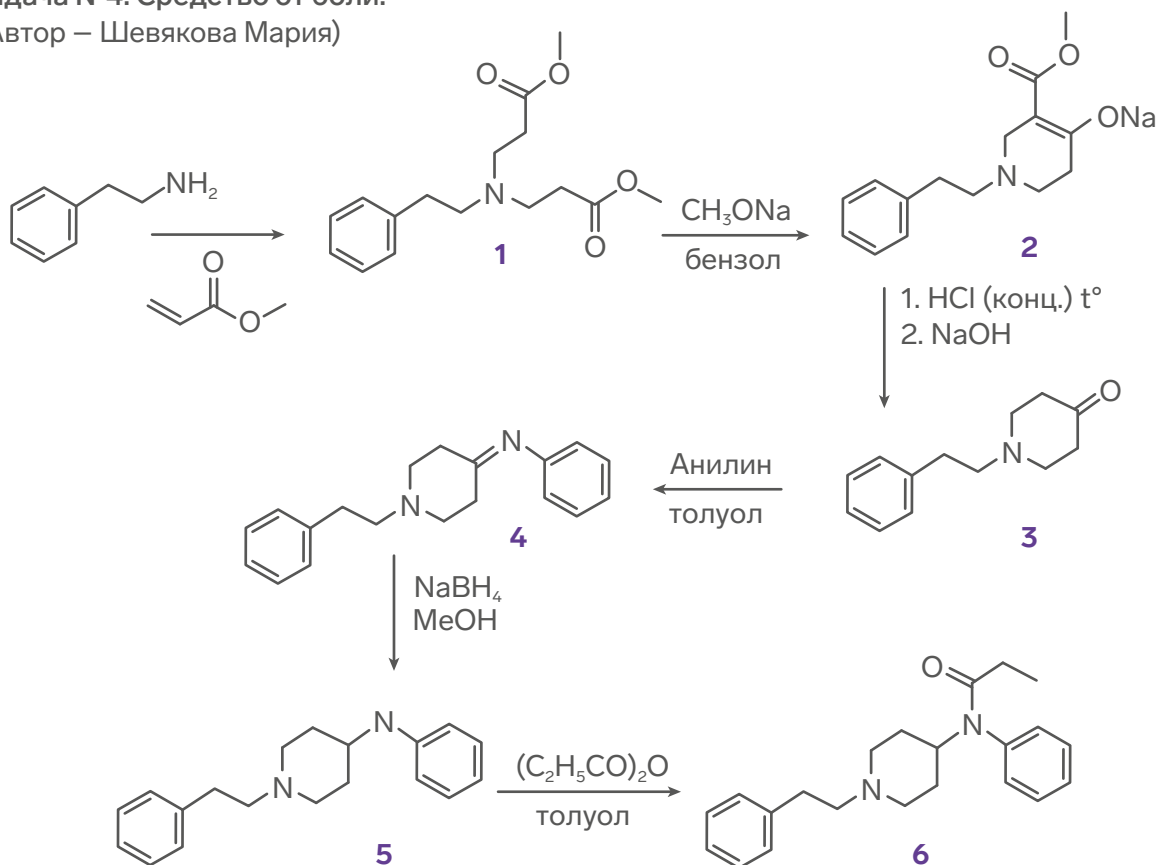
Задача №3. ຄໍາ (учите лаосский)
(Автор – Усатова Таисия)

- $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$
- $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}(\kappa) = \text{H}[\text{AuCl}_4]$
- $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{CsCl} = \text{Cs}[\text{AuCl}_4] + \text{HCl}$
- $\text{Au} + \text{Cs} = \text{CsAu}$
- $\text{H}[\text{AuCl}_4] = \text{AuCl} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$
- $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{AuCl}_3(\text{OH})] + \text{HCl}$
- $4\text{Au} + 8\text{KCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$
- $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$

А – Au Б – Cs В – AuCl₃
Г – аурид цезия CsAu Д – K[Au(CN)₂]
Е – H[AuCl₄] Ж – Cs[AuCl₄]

- 1 мг.
- AgAu₃Te₈ (или Ag_{0.25}Au_{0.75}Te₂).
- 8.56 г/см³.
- 835 нм.

Задача №4. Средство от боли.
(Автор – Шевякова Мария)



В шутку и всерьез

Предложите русское тривиальное название пентафторотеллуровой кислоты HOTeF_5 (по-английски: tefloic acid)

- Тefлиевая кислота
- Тefтелевая кислота
- Тefлельная кислота
- Нотеф пять
- Тef тef телька
- Хотевпять
- Тefлoевая кислота
- Пятьфтортеолка
- Нотефпять
- Гидроксофторид теллура
- Хотеловая кислота
- Тefлоичная кислота





Какие ассоциации вызывает у вас теллурид меди(II) (CuTe)?

- Милота такая (cute - милый)
- Милашик
- Улыбку куратора, когда он забирает алёнки, которые мы вынесли из столовой. Улыбка такая же милая!
- С котиком
- Котэ



