

Образовательный центр «Сириус»

**XI Химическая  
образовательная  
программа**

Тема номера:

# Платина

Образовательный  
центр «Сириус»

# XI Химическая образовательная программа

1 - 24 августа 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  
Вадим Ерёмин  
Елизавета Семенова  
Максим Андреев  
Ярослав Яровой

## Авторы статей:

Александр Сибирцев  
Артемий Карпов  
Андрей Дроздов  
Булат Курамшин  
Вадим Ерёмин  
Елизавета Семенова  
Илья Колмаков  
Максим Андреев  
Максим Козлов  
Мария Лаврова  
Сергей Мишуринский

# А 0 Содержание

## 6 Химики в Сириусе

7 А 1 Вступительное слово

11 А 2 Конкурс фотографий

## 14 Олимпиады

15 В 1 Успехи России на международных химических олимпиадах

25 В 2 Задачи преподавателей

31 В 3 Задачи победителей конкурса

## 36 Теория

37 С 1 Химия платины

47 С 2 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

53 С 3 Соединения, состоящие только из углерода и кислорода

## 58 Практикум

59 D 1 Опыты по химии платины

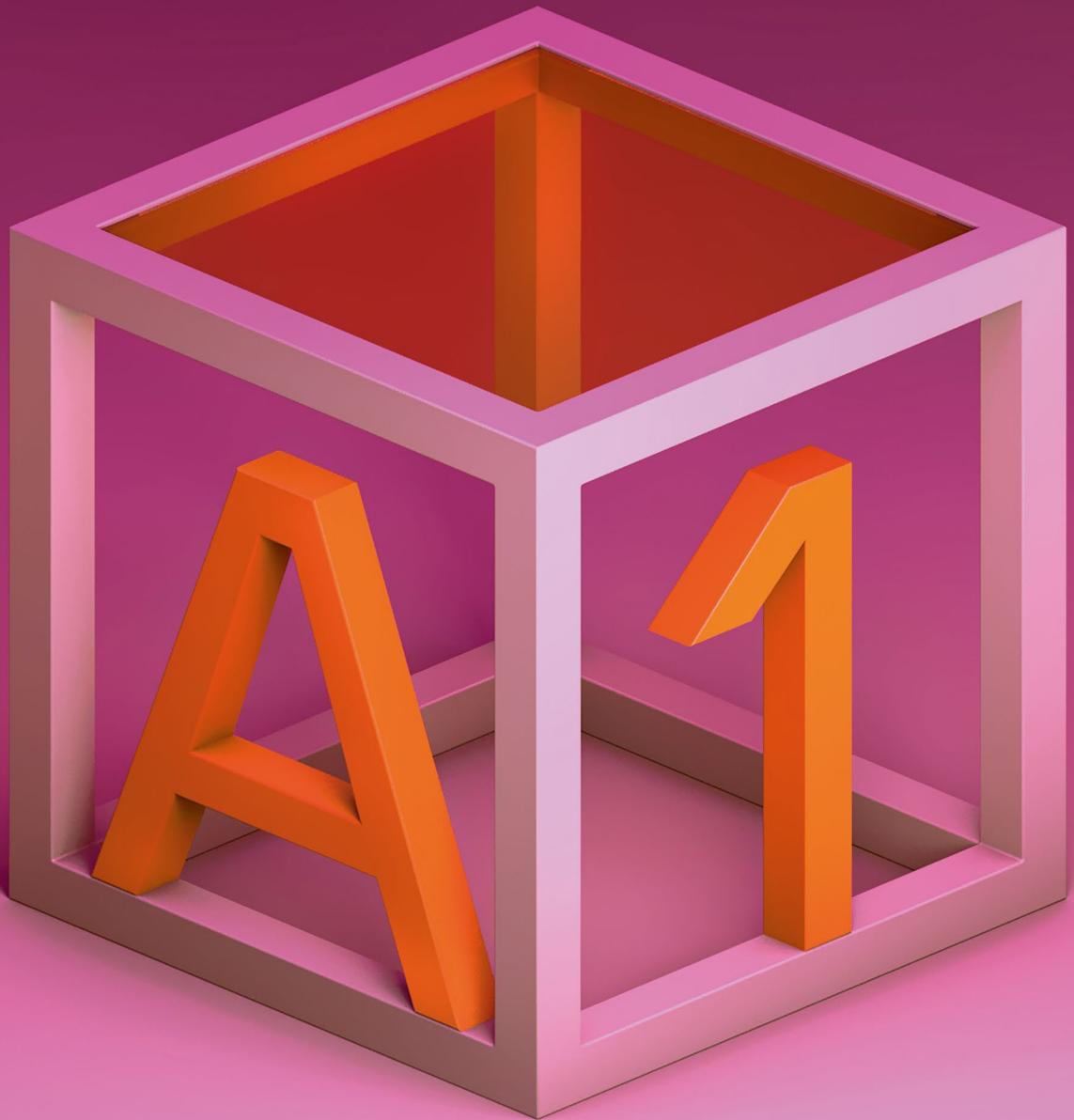
67 D 2 Спектрофотометрическое определение фосфора в соке

## 74 Не только о химии

75 E 1 Препараты золота и платины в декорировании изделий из керамики

79 E 2 Платина на почтовых марках – свойства, добыча и применение

## 82 Ответы и решения



# Вступительное слово

Дорогие олимпиадники!

Наша августовская Химическая образовательная программа в Сириусе завершилась. Она стала уже одиннадцатой по счету и, подобно предыдущим программам, была направлена на подготовку к химическим олимпиадам. Мы очень рады, что именно в этом году в Сириус приехали почти все обладатели дипломов заключительного этапа ВсОШ по химии, поэтому в 9-м и 10-м классах было сформировано сразу по два «олимпиадных отряда» из числа призеров и победителей ВсОШ. Теоретические и практические занятия по химии проводили преподаватели и аспиранты Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, тренеры команд Москвы и Татарстана. Среди педагогов смены – два доктора и пять кандидатов наук, заведующий кафедрой, авторы школьных учебников и пособий по подготовке к олимпиадам. Смена получилась насыщенной и разнообразной. Воспоминания о ней Вам поможет сохранить ставший уже традиционным журнал, одиннадцатый номер которого Вы держите в руках. В нем Вы найдете лучшие фотографии, сделанные участниками образовательной программы – победителями фотоконкурса. Прочитаете о двух международных химических олимпиадах, которые проходили в 2022 году, и вместе с нами будете гордиться успехами российских ребят. Кстати, один из золотых медалистов 54-й Международной

олимпиады по химии – школьник из Татарстана Никита Перов, принял участие в этой программе. Отдельная статья номера посвящена методу ядерного магнитного резонанса, знание которого необходимо для установления структуры органических соединений и решения сложных олимпиадных задач.

Одиннадцатый номер нашего журнала посвящен платине. С химией этого элемента на занятиях вы познакомились чуть более подробно, чем это обычно происходит при подготовке к олимпиадам. Продолжить изучение химии платины Вам поможет статья, помещенная в журнале. А вот представление об экспериментальной химии платины Вам даст наш виртуальный практикум с подробными описаниями и красочными фотографиями опытов. Традиционная заметка о филателии также посвящена платине, ее производству и применению.

В журнале Вы найдете статьи, написанные по мотивам практико-ориентированных задач, реализованных на нашей программе, а также лучшие задачи, составленные участниками программы и преподавателями. Жюри конкурса получило этим летом большое число интересных и оригинальных задач, все они войдут в третий сборник, который выйдет по результатам двух образовательных программ 2022 года.

Каждая наша смена в Сириусе проходит с участием МГХПА имени С.Г. Строганова, сотрудники которой помогают нам в реализации практико-ориентированных задач по керамике. Изюминкой этой смены стало освоение росписи «жидкой платиной» – раствором резината платины, который при нагревании превращается в блестящую пленку металла.

Многое в системе подготовки к олимпиадам на нашей смене было традиционным, но в этом августе мы ввели и некоторые новшества – среди них занятия по английскому языку для химиков, расширяющие лексический запас будущих химиков и дающие

Вам возможность читать научную литературу и доступные в Интернете задания различных олимпиад. Аналогичная рубрика появилась и в нашем журнале.

Желаем Вам успехов в изучении химии и новых побед на олимпиадах!

Руководители XI Химической образовательной программы

А.А. Дроздов

В.В. Еремин





"Сначала крепко держал пипетку Мора, а через две секунды крепко держал 2 половины пипетки Мора"

анонимный участник смены



# Конкурс фотографий



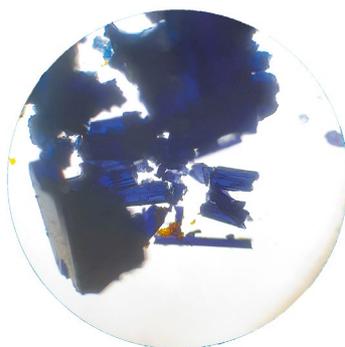
Марсель Нуритдинов, Наука - 7



Ярослав Горинов, Наука - 6



Денис Ратников, преподаватель



Михаил Ленский, Наука - 1



Максим Андреев, преподаватель



Вероника Белинская, Наука - 1



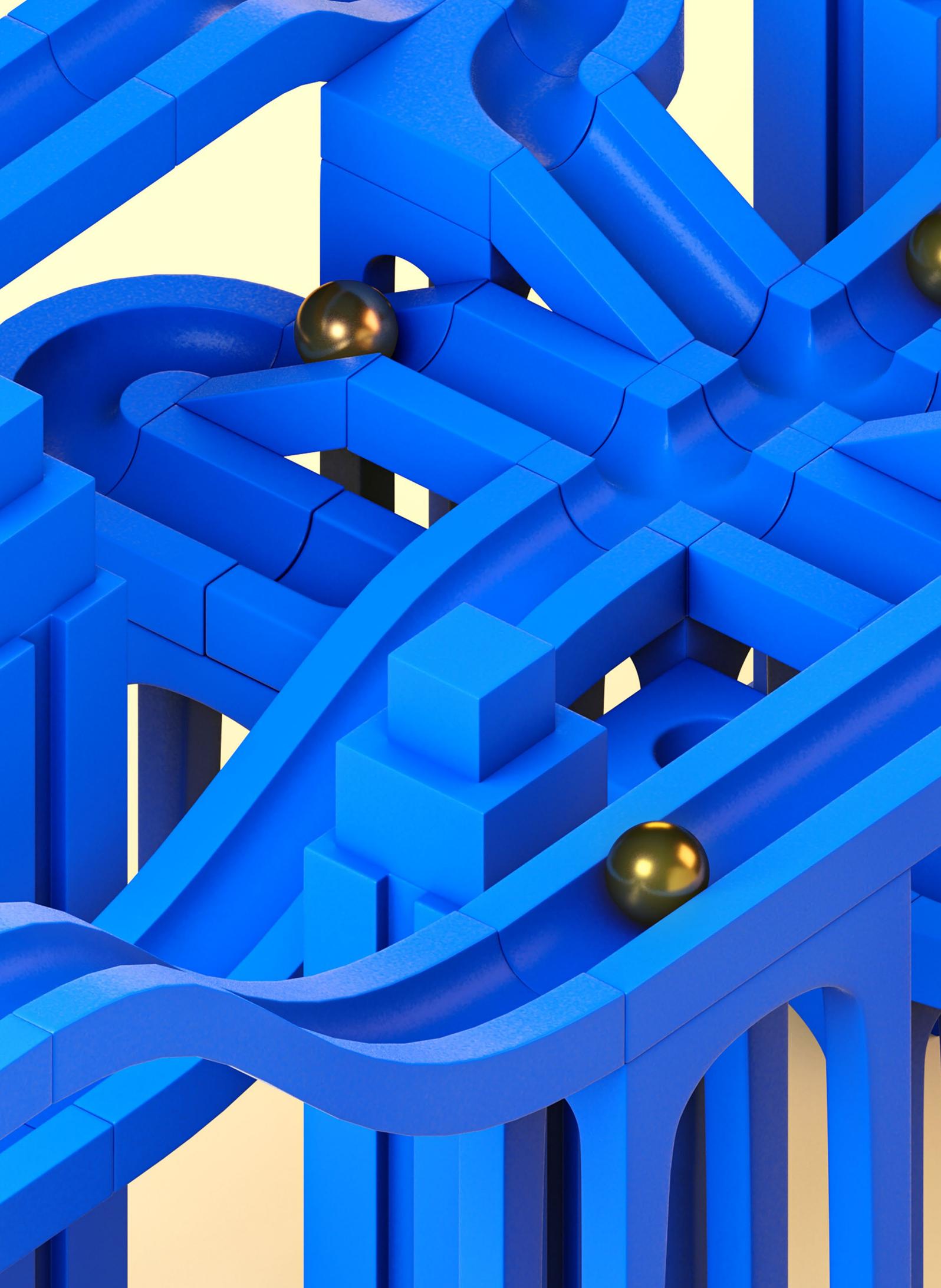
Арина Кашицина, Наука - 1

**Для меня Сириус — это люди,  
наполненные энергией и желанием  
покорять вершины**

Кашицина Арина, Казань

**Химия не скучная, потому что она  
включает в себя почти все предметы.  
Для химии нужно знать даже английский**

Богданов Мустафа, Казань





# Успехи России на международных химических олимпиадах

## Ерёмин Вадим Владимирович

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

За время между апрельской и августовской сменами состоялись два крупнейших события в олимпиадной жизни – 56-я Менделеевская олимпиада по химии и 54-я Международная химическая олимпиада. Эти два соревнования заметно отличались по формату, составу и сложности, общим было одно – большой успех российских команд: на Менделеевской первое индивидуальное и первое командное место, а на Международной – 4 золотые медали и второе командное место (после Китая).

### 56-я Менделеевская олимпиада

Олимпиада проходила в столице Узбекистана городе Ташкенте с 9 по 16 мая в столь давно ожидаемом всеми очном, «живом» формате. В ней приняли участие 91 человек из 16 стран, которые разыграли 9 золотых, 18 серебряных и 28 бронзовых медалей. Участников было меньше, чем год назад – это было связано со все еще действующими пандемийными ограничениями. Российская команда выступала в полном составе – 10 человек (рис. 1), 6 из которых представляли Москву, остальные – Новосибирск, Московскую область, республики Мордовию и Татарстан.

Научная программа была очень напряженной. Состоялось три тура – два теоретических

и один экспериментальный. В первом, обязательном теоретическом туре участникам за 5 часов надо было решить 8 задач:

- электрохимическая батарея на основе растворов азотной кислоты и поташа
- адсорбция пентанола на активированном угле
- синтез кокинелина и тропинона
- стереохимия альдольной конденсации
- масс-спектрометрический анализ структуры ломеризина и триметазидина
- анализ раствора Люголя (I<sub>2</sub> в KI)
- получение «пирофорного железа»
- структуры и превращения оксокислот фосфора.

Каждая отдельно взятая задача была вполне решаемой, но в условиях олимпиады на задачу отводится всего  $300/8 = 37.5$  мин, что сильно осложняет решение.

В туре по выбору было 15 задач – по три в 5 разделах. В каждом разделе оценивалась лучшая из решенных задач. В экспериментальном туре были предложены три довольно творческие задачи по аналитической химии. В двух из них надо было определить произведение растворимости солей – иодида свинца и иодата кальция (для каждой соли – свой способ), а в третьей –

изучая зависимость растворимости гидроксида кальция от температуры, найти энтальпию и энтальпию растворения гашеной извести. Все это – за 5 часов.

Приведем для самостоятельного решения текст самой простой задачи первого теоретического тура, посвященной «пирофорному железу». Текст немного сокращен без ущерба для содержания.

### Задача (автор – В.Н.Хвалюк, Беларусь).

Если в пламени спиртовки нагреть до красного каления кончик стальной иглойки, а затем быстро внести ее в колбу с кислородом, то иглойка сгорает ярким пламенем, разбрасывая искры, как бенгальский огонь. При этом образуется твердое черное вещество.

1. Приведите уравнение реакции, протекающей при горении стальной иглойки в кислороде.

Без нагревания и без кислорода железо гореть не будет. Но в книгах по занимательной химии и в интернете можно найти описа-

ние опытов по приготовлению «пирофорного железа», которое сгорает без нагревания при контакте с воздухом, почти как стальная иглойка в кислороде. На первой стадии его получения к избытку водного раствора железного купороса следует добавить раствор оксалата калия (или щавелевой кислоты). При этом выпадает желтый осадок **A** (массовая доля кислорода 53.36%).

2. Установите формулу **A**.

На второй стадии полученный осадок следует отфильтровать, высушить, а затем сильно нагреть в пробирке, закрытой ватным тампоном. В результате, по мнению авторов, получается «пирофорное железо». Если пробирку с полученным черным порошком охладить до комнатной температуры, а затем, вынув ватный тампон, содержимое медленно высыпать, то при контакте с воздухом полученный продукт «загорается», разбрасывая яркие искры.

3. Приведите предполагаемое авторами публикаций уравнение химической реакции получения «пирофорного железа».



Рис. 1. Команда России с медалями. Абсолютный победитель Игнат Тарабрин – третий справа

Экспериментальное исследование показало, что если термическое разложение **A** проводить в вакууме, то образуется газовая смесь, плотность которой при 280°C и 110.8 кПа составляет 0.6507 г/дм<sup>3</sup>.

4. Установите формулы веществ, которые содержатся в описанной газовой смеси, и рассчитайте их мольные доли.

5. Приведите уравнение реакции, протекающей при разложении **A** в вакууме.

6. Приведите уравнение сгорания «пирофорного железа».

О спортивных результатах. Всего было присуждено 9 золотых медалей, 5 из которых завоевала российская команда и по одной – команды Беларуси, Узбекистана, Турции и Израиля. Пятеро из этой девятки через 3 месяца стали золотыми медалистами Международной химической олимпиады, что подтверждает высокий статус Менделеевской олимпиады.

Абсолютным победителем олимпиады стал Игнат Тарабрин из Москвы. Интересно, что после двух теоретических туров он был третьим, но успешное выполнение экспери-

мента помогло ему выйти на первое место. Игнату за победу был присужден специальный приз памяти академика В.В.Лунина – основателя Менделеевской олимпиады.

Для любителей статистики приведем подробные результаты российских золотых медалистов (табл. 1). Полужирным выделен лучший результат в каждом туре.

Менделеевская олимпиада была организована на высоком уровне. Хозяева были очень гостеприимны и делали все, чтобы участники чувствовали себя комфортно. После такого успеха Узбекистан задумывается о проведении Международной олимпиады в 2026 году, хотя официального решения еще нет.

В 2023 году организатором очередной Менделеевской олимпиады будет Казахстан. Именно ему передали флаг олимпиады на церемонии закрытия.

## 54-я Международная химическая олимпиада

С 10 по 18 июля проходила 54-я Международная химическая олимпиада (icho2022.cn). Она была запланирована в очном формате и должна была пройти в Китае, в г. Тяньцзинь. Однако, новые волны коронавируса и строгая полити-

Таблица 1. Результаты российских золотых медалистов на Менделеевской олимпиаде

Участник	1-й теор. тур макс. 80	2-й теор. тур макс. 75	Эксп. тур макс. 75	Всего макс. 230	Место
Тарабрин Игнат (Москва)	67.30	62.75	<b>73.29</b>	203.34	1
Перов Никита (Казань)	68.00	62.70	69.33	200.03	2
Михайленко Владимир (Саранск)	<b>71.25</b>	55.75	67.81	194.81	3
Михайленко Святослав (Московская область)	64.50	<b>69.00</b>	54.11	187.61	5
Кошлань Виктор (Москва)	67.05	63.75	54.22	185.02	6

ка безопасности, принятая в Китае, заставили перевести олимпиаду в дистанционный формат. Таким образом, это была уже третья подряд онлайн-олимпиада, она состояла из одного теоретического тура. Как и в предыдущие два года, все онлайн-мероприятия проходили в зуме, а перевод и проверка заданий – в системе Oly-Exam.

МХО-2022 стала самой масштабной в истории. В ней приняли участие 326 школьников из 84 стран. Было присуждено 36 золотых, 71 серебряная и 103 бронзовые медали (рис. 2.).

Команда России в полном составе собралась в Москве и писала теоретический тур в Центре педагогического мастерства. Для ребят с сайта олимпиады были распечатаны задания и листы ответов. Все 5 часов работы прошли под видеозапись и в присутствии официального наблюдателя, которым стал профессор химфака МГУ С.И.Каргов. Отсканированные листы ответов загрузили на сайт олимпиады, а затем были традиционные проверка, апелляция и волнительное ожидание медалей и мест.

По содержанию МХО-2022 оказалась довольно стандартной. Творческих, интересных

Rank	Name*	Country	Medai	Total
1	Zhou Fu	People's Republic of China	Gold	98.98
2	Xurui Zhang	People's Republic of China	Gold	98.71
3	Wen He	People's Republic of China	Gold	98.23
4	Viktor V. Koshlan	Individual Participant	Gold	98.04
5	Wenze Li	People's Republic of China	Gold	97.39
6	Nathan Yihe Ouyang	United States of America	Gold	96.05
7	Myeongjin Shin	Korea (Republic of Korea)	Gold	94.85
8	Davut Muhammetgulyyev	Turkmenistan	Gold	94.76
9	SEYEDMOHAMMADHOSSEIN BARAKATI	Iran	Gold	94.69
10	Kyuchoel Min	Korea (Republic of Korea)	Gold	94.64
11	Phong Viet Nguyen	Vietnam	Gold	94.46
12	Berkan TARAK	The Republic of Türkiye	Gold	94.46
13	Masaki Naoi	Japan	Gold	94.43
14	Hanh Xuan Phan	Vietnam	Gold	94.33
15	Vladimir S. Mikhailenko	Individual Participant	Gold	93.89
16	Nikita V. Perov	Individual Participant	Gold	93.84
17	Minh Duc Tran	Vietnam	Gold	93.82
18	STANLEY CHEN (Pin-Si CHEN)	Chinese Taipei	Gold	93.62
19	Artem D. Gulyaev	Individual Participant	Gold	93.34
20	Pavel Atanasov Nikolov	Bulgaria	Gold	93.25
21	Fumiya Kashiwai	Japan	Gold	92.56
22	Tuan Nguyen Minh Pham	Vietnam	Gold	92.28
23	Takashi Ishikawa	Japan	Gold	92.27
24	ALEXANDRU CATALIN DIANU	Romania	Gold	92.11
25	Madiyar Kassymaly	Kazakhstan	Gold	91.94
26	Wee Wen Adrian Ong	Singapore	Gold	91.79
27	Akira Nakachi	Japan	Gold	91.68
28	Michał Piotr Lipiec	Poland	Gold	91.12
29	Kai-Chun Chen	Chinese Taipei	Gold	91.10
30	Hsin-Hung Chao	Chinese Taipei	Gold	90.82
31	Vincent Yi Fei Yap	Singapore	Gold	90.74
32	Václav Verner	Czech Republic	Gold	90.72
33	VLAD IOVA	Romania	Gold	90.46
34	Nir Cohen	Israel	Gold	90.43
35	ILIA KAHVAND	Iran	Gold	90.35
36	Yao-Lin Liu	Chinese Taipei	Gold	90.32

Рис. 2. Список золотых медалистов МХО-2022

Таблица 2. Результаты команды России на МХО-2022

Участник	Город	Результат макс. 100	Медаль	Место
Кошлань Виктор	Москва	98.04	Золото	4
Михайленко Владимир	Саранск	93.89	Золото	15
Перов Никита	Казань	93.84	Золото	16
Гуляев Артём	Москва	93.34	Золото	19

вопросов было совсем мало. Неслучайно граница между золотыми и серебряными медалями составила 90 баллов (а год назад – всего 79.5). За 5 часов участникам надо было решить 9 задач – две по физической химии, четыре – по органической, две по неорганической и одну – по аналитической.

Как видно из рис. 2, все наши ребята справились с задачами очень уверенно и завоевали золотые медали. Баллы, места и медали команды России приведены в табл. 2. Все ребята набрали больше 93 баллов из 100, а лучший из наших – Виктор Кошлань – больше 98. И при этом занял только 4-е абсолютное место. А победителем с 98.98 баллами



Рис. 3. Команда России после теоретического тура. Слева направо: В.Кошлань, Н.Перов, А.Гуляев, В.Михайленко

стал китайский школьник Жоу Фу. Полные результаты есть на сайте <https://icho2022.cn/23252/list.htm>

Подготовка команды началась 1 февраля, когда был опубликован комплект тренировочных заданий. Затем последовали финальный этап Всероссийской олимпиады, Менделеевская олимпиада, летние сборы, недельный тренинг по решению задач и, наконец, установочные сборы с тренировочной олимпиадой в формате МХО. А потом – целых 5 дней отдыха перед теоретическим туром. После такого объема работа сама олимпиада показалась ребятам довольно простой, они ожидали гораздо большего.

Наверняка, среди участников нашей смены есть будущие победители МХО! Но для этого им надо работать не меньше, чем победители МХО-2022.



Мы приведем фрагменты двух наиболее интересных задач. Ответы можно найти в конце журнала, решения предлагается выполнить самостоятельно.

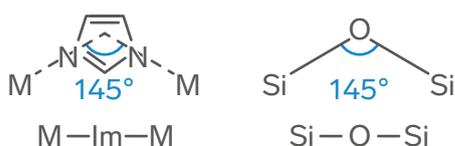
Полный комплект заданий на английском языке и в русском переводе можно найти на олимпиадной странице сайта химфака МГУ

<http://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp54/welcome.html>

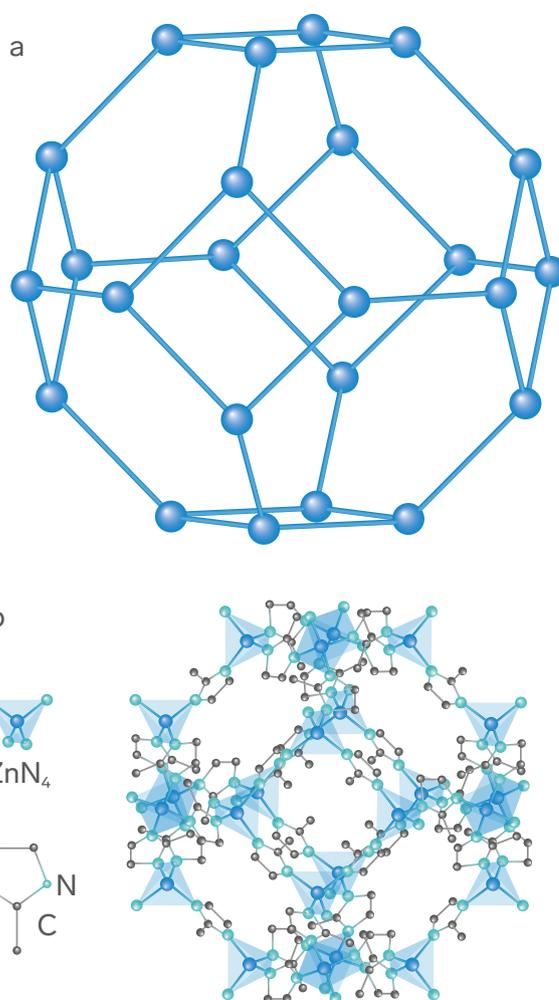
Очередная, 55-я МХО (icho2023.ch) пройдет с 16 по 25 июля 2023 г. в Цюрихе (Швейцария). Она ожидается совершенно полноценной, с теоретическим и экспериментальными турами и очным участием. Начинаем подготовку!

### Задача 3 Улавливание и конверсия углекислого газа

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF), подкласс металлоорганических каркасов (MOF) – перспективные материалы для улавливания и использования  $\text{CO}_2$ . Структуры ZIF напоминают цеолиты. Они представляют собой трехмерные каркасы, состоящие из тетраэдрически координированных ионов металлов (например,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), соединенных мостиковыми имидазолат-ионами ( $\text{Im}^-$ ) и их производными. Будучи сопряженным основанием имидазола ( $\text{HIm}$ ), имидазолат-анион соединяется с катионами металлов ( $\text{M}$ ) двумя атомами N. То, что угол  $\text{M}-\text{Im}-\text{M}$  близок к углу  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $145^\circ$ ) в цеолитах, дало толчок к синтезу большого количества ZIF с цеолитоподобными тетраэдрическими мотивами.



ZIF-8 – один из характерных представителей ZIF, который имеет структуру содалита (SOD), показанную на рис. 3.1. ZIF-8 был впервые синтезирован научной группой китайского ученого Сяо Мин Чена (продукт был назван ими MAF-4) путем реакции  $\text{Zn}^{2+}$  с 2-метилимидазолом ( $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$ , сокращенно  $\text{HmIm}$ ). Он кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки при отсутствии растворителя  $a = 1.632$  нм и эффективным диаметром пор 1.16 нм (показанных на рис. 3.1d вписанными в структуру сферами).



**Рис. 3.1. Топология SOD и структура ZIF-8**  
**(а) Топология клетки SOD;**  
**(б) Клетка SOD в ZIF-8, образованная  $\text{Zn}^{2+}$  (в центрах тетраэдров) и имидазолатом (атомы Н не показаны)**

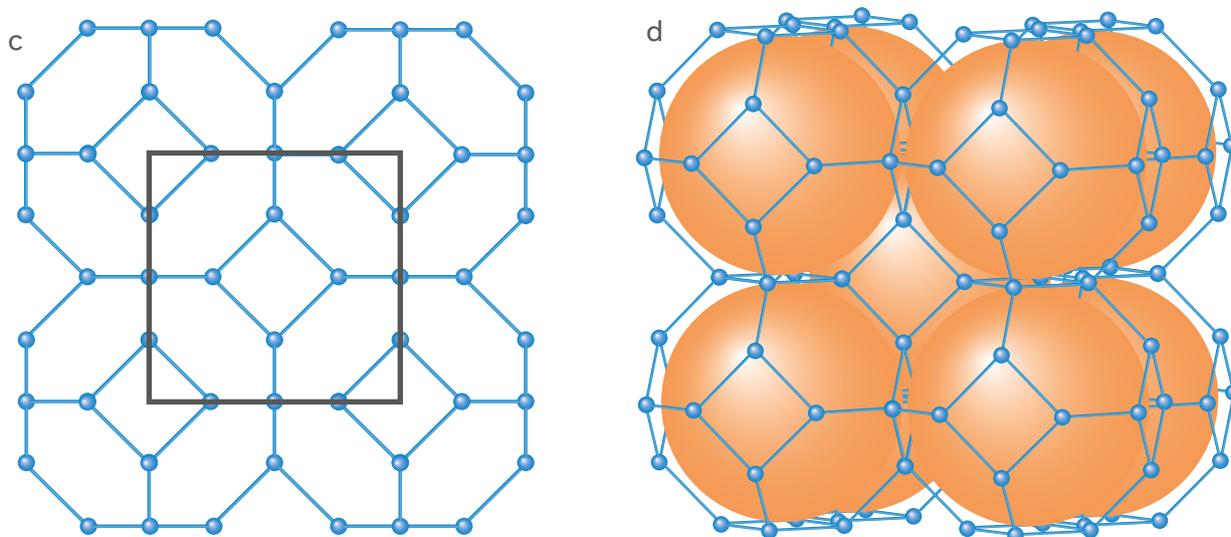


Рис. 3.1. Топология SOD и структура ZIF-8

(с) Каркас SOD и его элементарная ячейка, показанная как квадратная рамка;  
 (d) Некоторые поры в ZIF-8 показаны воображаемыми сферами

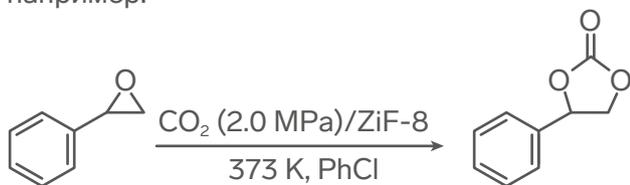
3.1. Напишите формулу одной клетки содалита.

3.2. Напишите формулу элементарной ячейки ZIF-8.

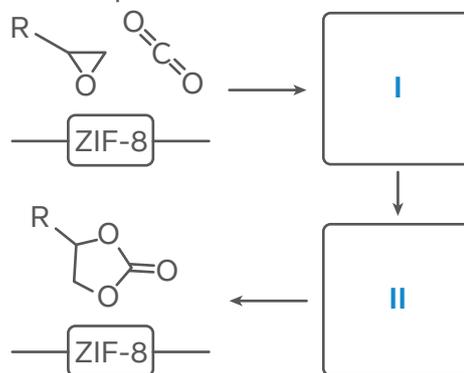
3.3. Рассчитайте общую площадь поверхности пор как площадь вписанных в поры сфер ( $S$ ) в расчете на 1 г ZIF-8 (в  $\text{м}^2$ ). Если вы не смогли определить состав элементарной ячейки, используйте значение 3500 в качестве ее молярной массы.

3.4. Рассчитайте пористость  $R$  материала ZIF-8 ( $R$  равна отношению объема пор к объему всего материала) и объем пор в расчете на 1 г ZIF-8 ( $V_p$ , в  $\text{см}^3$ ).

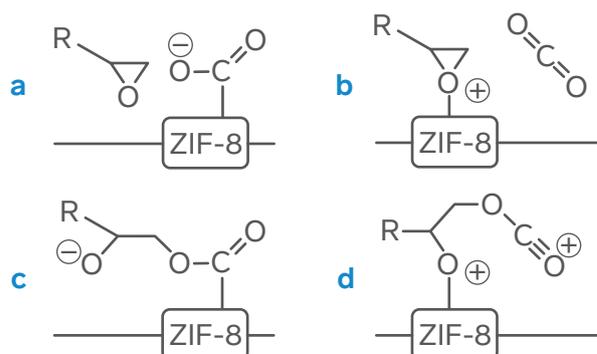
ZIF-8 также может служить катализатором в конверсии  $\text{CO}_2$  в ценные химические продукты. Один из перспективных путей фиксации  $\text{CO}_2$  – синтез циклических органических карбонатов путем циклоприсоединения  $\text{CO}_2$ , например:



Предложен механизм каталитического превращения  $\text{CO}_2$  в циклический карбонат на катализаторе ZIF-8:



3.5. Предполагая, что ZIF-8 предоставляет кислотные центры в вышеприведенном каталитическом процессе, дополните механизм реакции подходящими интермедиатами из приведенного набора:



Выберите интермедиаты, соответствующие I и II.

ZIF-8 термически довольно устойчив. Однако, недавно было обнаружено, что при одновременном присутствии кислот и влаги он разру-

шается. При контакте ZIF-8 с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуется  $\text{ZnCO}_3$ .

3.6. Напишите уравнение реакции ZIF-8 с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Задача 4 Новая жизнь древней серы

Литий-серный аккумулятор - перспективная система хранения энергии, поскольку его теоретическая плотность энергии выше, чем у обычных литий-ионных аккумуляторов. Суммарное уравнение реакции, протекающей в литий-серном аккумуляторе, упрощенно записывается в виде:  $16\text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ . При разрядке аккумулятора сера является активным материалом катода, а металлический литий – анода.

4.1. Запишите уравнения полуреакций, протекающих при разрядке аккумулятора: (а) на катоде, (б) на аноде.

4.2. На основе суммарного уравнения реакции рассчитайте отношение массы активного материала катода к массе активного материала анода.

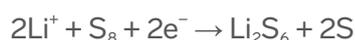
Литий-ионный аккумулятор (ЛИА), имеющий среднее рабочее напряжение 3.8 В и электрическую емкость 3110 мА·ч, дает энергию, достаточную для просмотра видеофайлов на телефоне в течение 22 ч. Примите, что вначале аккумулятор полностью заряжен.

4.3. Представим, что ЛИА заменили на идеальный литий-серный аккумулятор с рабочим напряжением 4.2 В, содержащий 23 г серы в качестве активного материала электрода. Расход серы при работе аккумулятора описывается приведенным выше уравнением. Рассчитайте, сколько часов можно смотреть видео на телефоне при использовании такого аккумулятора, если вначале аккумулятор был полностью заряжен.

Элементарная сера состоит из молекул  $\text{S}_8$ . В реальных литий-серных аккумуляторах при разрядке  $\text{S}_8$  не сразу восстанавливается до  $\text{Li}_2\text{S}$ , а вступает в ряд последовательных реакций с образованием различных растворимых полисульфидов лития ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $n = 3 - 8$ ). Эти полисульфиды могут диффундировать к аноду и реагировать с ним, что приводит к коррозии анода и потере активных материалов электродов. Это явление называют "шаттл-эффект".

4.4. Запишите уравнение реакции, приводящей к коррозии анода полисульфидами ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ) с образованием  $\text{Li}_2\text{S}$ .

Для подавления "шаттл-эффекта" исследуют различные формы полисульфидов в электролите.  $\text{Li}_2\text{S}_6$  – один из самых распространенных промежуточных продуктов:



1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) – типичный растворитель для электролитов литий-серных аккумуляторов. Теоретические расчеты показывают, что в ДМЭ  $\text{Li}_2\text{S}_6$  существует в виде двух конформеров с близкими энергиями,  $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$  и  $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ . Диссоциация  $\text{Li}_2\text{S}_6$  в ДМЭ происходит по схеме, показанной на рис. 4.1.

Таблица 4.1. Стандартные энергии Гиббса диссоциации (кДж·моль<sup>-1</sup>) в ДМЭ (298.15 К, 1 бар)

$\Delta G_{\text{d}_1}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{d}_1}^{\ominus}(\text{II})$	$\Delta G_{\text{d}_2}^{\ominus}$	$\Delta G_{\text{d}_1}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{d}_1}^{\ominus}(\text{II})$
20.68	19.92	100.55	45.13	43.37

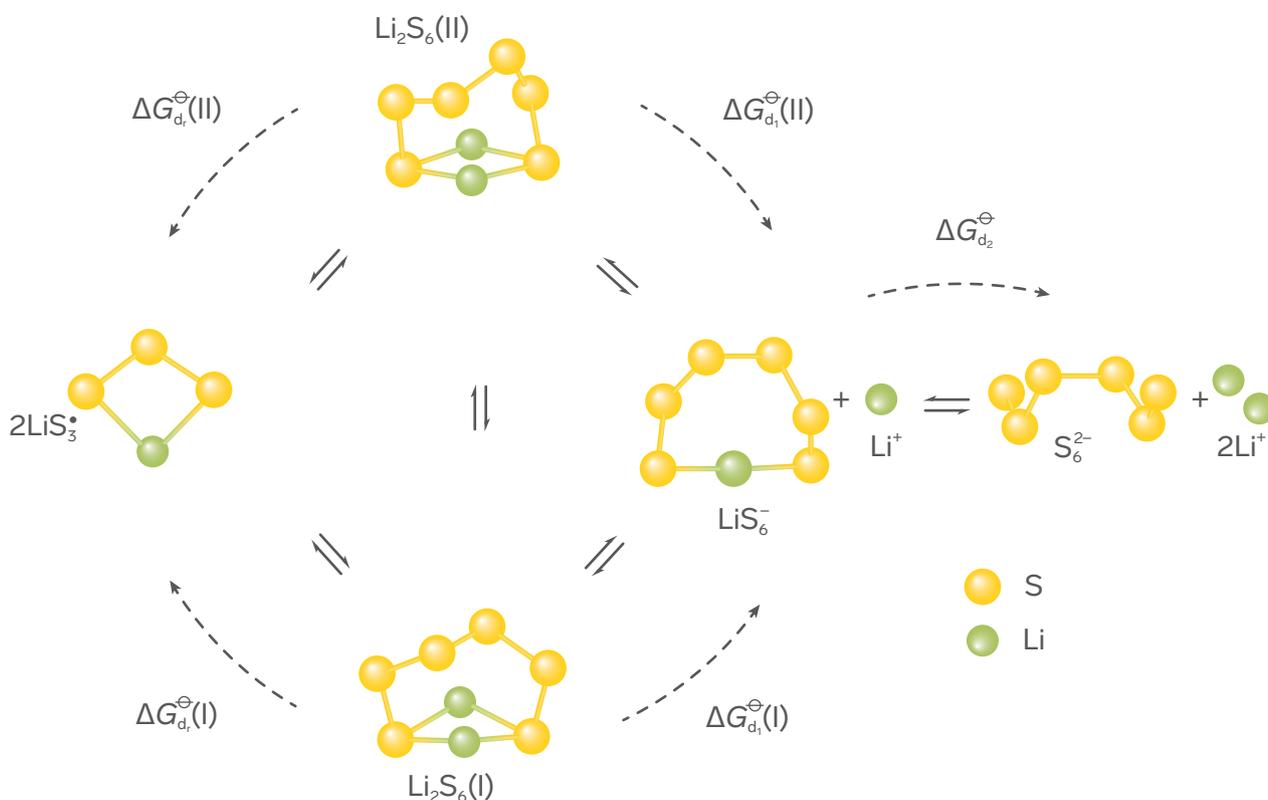


Рис. 4.1. Химические равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiS}_6^-$ ,  $\text{S}_6^{2-}$ , и  $\text{LiS}_3^\bullet$  в ДМЭ

4.5. Используя данные из Таблицы 4.1, рассчитайте отношение равновесных концентраций двух конформеров в ДМЭ (298.15 К, 1 бар),  $[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]/[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]$ .

4.6. Используя данные из Таблицы 4.1, рассчитайте кажущуюся константу диссоциации



4.7. Расположите следующие равновесные концентрации в ДМЭ в порядке уменьшения:  $[\text{Li}_2\text{S}_6]$ ,  $[\text{LiS}_6^-]$ ,  $[\text{S}_6^{2-}]$ ,  $[\text{LiS}_3^\bullet]$ .

Таблица 4.2. Стандартные энергии Гиббса сольватации лития из газовой фазы  $\text{Li}^+$  (г) в  $\text{Li}^+$  (раствор) в различных растворителях

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{ДМЭ})$
$\Delta G_{\text{сольв}}^{\ominus} / \text{кДж моль}^{-1}$	-116.9	-114.6

Стандартный электродный потенциал металлического лития в воде при 298.15 К, 1 бар равен:  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ В}$ .

4.8. Рассчитайте стандартный электродный потенциал металлического лития в ДМЭ.

В одном из экспериментов некоторое количество  $\text{Li}_2\text{S}$  и 4.81 мг порошка серы добавили к 10.00 мл ДМСО, смесь нагрели и перемешали до полного растворения (считайте, что при растворении объем жидкости не изменился). Предположим, что в ДМСО присутствуют только следующие формы полисульфидов:  $\text{S}_3^\bullet$ ,  $\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_7^{2-}$ ,  $\text{S}_8^{2-}$ . Отношение равновесных концентраций этих частиц:

$$[\text{S}_3^\bullet] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.9. Рассчитайте массу  $m$  (в мг) исходного  $\text{Li}_2\text{S}$ , добавленного к ДМСО.



# Задачи преподавателей

Подбор и  
редактирование  
задач:

## Ерёмин Вадим Владимирович

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

## Дроздов Андрей Анатольевич

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

Морозов Алексей  
Андреевич

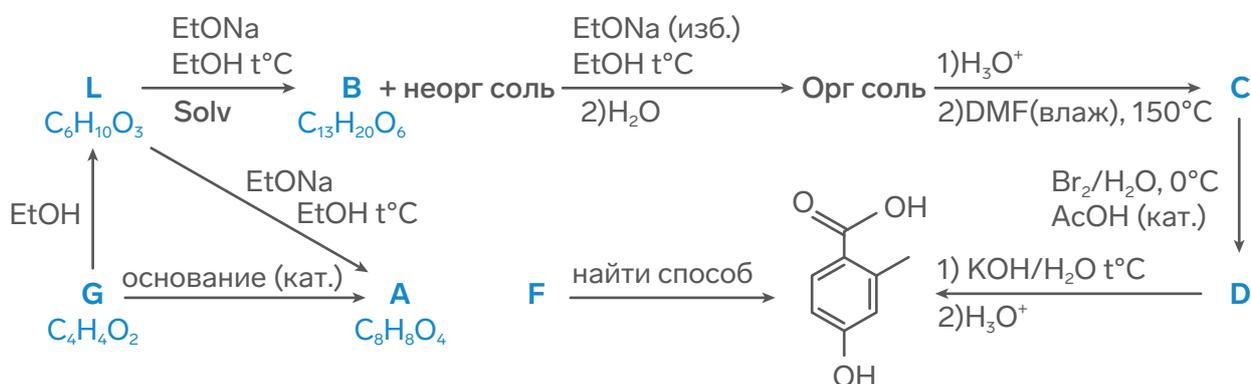
## Задача 1: Занимательная ошибка

Соединение **A** находит применение в различных сферах: как консервант синтетического происхождения, используется в технологических целях в процессе производства пищевых продуктов, является фунгицидом.

**A** получают в промышленности из жидкости **L**, которая имеет специфический запах и находит огромное применение в области органического синтеза. Однако, интерес представляет случайная ошибка в процессе такого синтеза, допущенная на производстве. Как видно из схемы, **A** получают, обрабатывая **L** избытком этилата натрия в этаноле. Но, вместо ожидаемого продукта из-за загрязнения этанола другим известным и широко используемым растворителем **Solv** было получено вещество **B**. При обработке **B** избытком этилата натрия в растворе были обнаружены две соли: органическая и неорганическая. После подкисления в этот раствор добавили влажный ДМФА и прокипятили. Далее осуществили цепочку превращений и получили соединение **E**, которое играет роль метаболита сыворотки крови у человека. Также **E** можно получить в одну стадию из некоторого промежуточного продукта переработки нефтяной смолы **F**.

1. Расшифруйте схему и неизвестные вещества **A-F** и **L**, а также растворитель **Solv**, если дополнительно известно:

**L** может существовать в виде двух таутомерных форм и имеет два набора в спектре ЯМР <sup>1</sup>H: 3(с):2(с):2(кв.):3(тр.) и 3(с):1(с):1(с):2(кв.):3(тр.)



Превращение из органической соли в соединение **C** можно также осуществить с помощью кипячения в уксусной кислоте

Соединение **A** является производным пирона, оно малорастворимо в воде, лучше в бензоле, ацетоне и прочих органических растворителях.

Solv имеет органическую природу и не содержит атомов кислорода

2. Впервые **L** был получен немецким химиком Гейтером реакцией этилацетата с металлическим натрием в абсолютном эфире. Однако

сейчас его получают в промышленности реакцией этанола с веществом **G**, которое является бесцветной жидкостью с резким запахом. Известно, что **G** содержит оксетановый цикл и склонен к димеризации с образованием **A**. Определите вещество **G**, напишите все упомянутые реакции. Какие побочные процессы возможны при получении **L** реакцией этилацетата с натрием?

3. Как можно изменить природу растворителя Solv, чтобы увеличить выход солей?

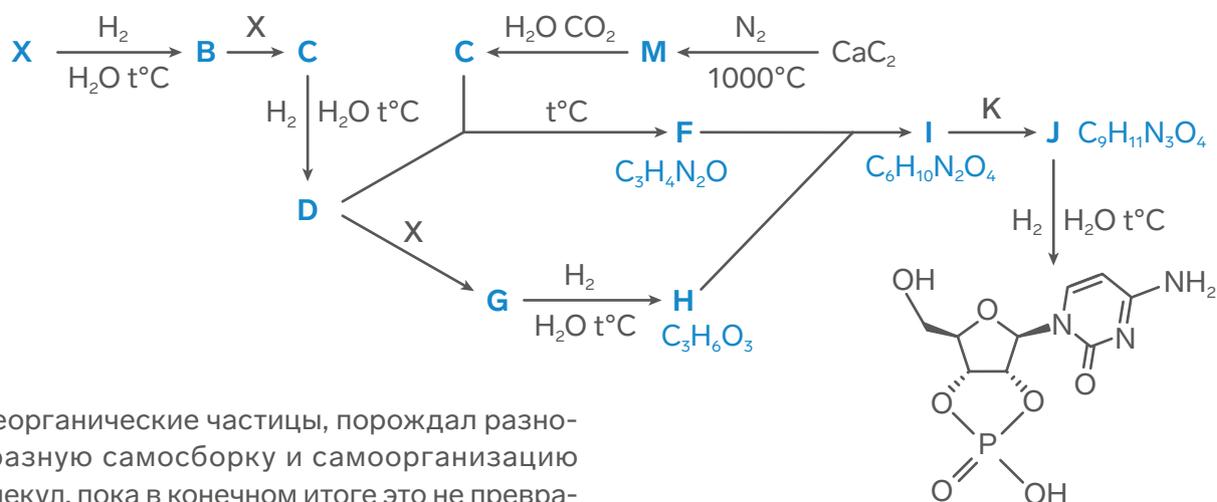
## Задача 2 Сборная солянка

Веденский Всеволод  
Александрович

Достаточно известен факт, что все живые организмы способны к размножению при участии генетического материала – начиная от неклеточных форм жизни (вирусов) и заканчивая человеком. Однако у ученых возник закономерный вопрос, на который до сих пор нет однозначного ответа: если реализация генетического материала и его сборка осуществляется с помощью белков клетки и ядра, то как вообще появилась первая матрица, если эти белки должны происходить из того самого

генетического материала? Иначе говоря, пришлось начать искать ответ на вопрос, как впервые синтезировались ДНК, РНК и аминокислоты без участия вспомогательных белков – ферментов, в отсутствие биосинтеза

Одной из теорий пребиотического синтеза нуклеозидов является теория о «первичном супе» (англ. *primordial soup*), которая гласит, что вот такой «первичный суп», обладающий энергией и содержащий простые органические



и неорганические частицы, порождал разнообразную самосборку и самоорганизацию молекул, пока в конечном итоге это не превратилось в примитивные биологические молекулы. С развития этой теории началось кропотливое изучение перехода от супа к организму.

Чтобы воссоздать события, происходящие в таком супе, ученые, разумеется, не прибегали к использованию никаких региоспецифичных и стереоспецифичных катализаторов и не использовали «именные реакции» - все происходило так, как могло бы произойти миллионы лет назад. Такая же задача стоит перед вами. На рисунке вы можете увидеть процесс «пребиотического» синтеза канонического нуклеотида – цитидинмонофосфата.

Как можно заметить, основой большого количества реакций является неорганическое соединение **X**, которое образовалось из двух газообразных веществ – простейшего углеводорода и аммиака при высокой температуре. Остальные соединения, кроме **M**, являются органическими, однако **Z** в условиях «супа» тоже образуется из примитивных моле-

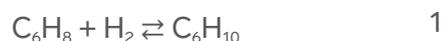
кул при высокой температуре – известняка, избытка кокса и воды.

1. Определите **X** и **Z**, если известно, что оба соединения – слабые C-H кислоты.
2. Как из **X** получить пиридин в условиях «супа»?
3. Определите соединения **B-K**, **M**, если дополнительно известно, что в цитидинмонофосфате и в **J** одинаковое количество циклов, а в **I** на один меньше, чем в **J**, и на один больше, чем в **F**. На стадии превращения **F** и **H** в **I** атомы азота не участвуют в реакции.
4. Из данных веществ способны образоваться не только нуклеотиды, но и аминокислоты, и углеводы. Из каких зашифрованных соединений вероятнее всего могла образоваться аминокислота серин? Приведите как можно более короткую последовательность.

## Задача 3

Чернов Никита  
Олегович

Изолированный 1,4-циклогексадиен подвергли гидрированию на палладиевом катализаторе при  $T = 900\text{K}$  в реакторе постоянного объема. При этом установились следующие два равновесия: гидрирование диена до алкена и гидрирование алкена до алкана.



В таблице ниже приведены термодинамические характеристики веществ (зависимостью энтальпий и энтропий от температуры пренебречь):

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$ кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_8$	100.4	284.0
$\text{C}_6\text{H}_{10}$	-4.3	310.5
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	-124.6	298.2
$\text{H}_2$	0	130.7

*Жизнь — как вождение велосипеда.  
Чтобы сохранить равновесие, ты должен двигаться.  
(Альберт Эйнштейн)*

1. Рассчитайте величины  $\Delta_r G^0$  и  $K_p$  для приведённых реакций при температуре опыта.
2. В первом опыте  $p_0(\text{C}_6\text{H}_8) = 1$  атм, а давление водорода поддерживали равным 1 атм всё время протекания реакций. Рассчитайте мольные доли газов в равновесной смеси
3. Во втором опыте  $p_0(\text{C}_6\text{H}_8) = 20$  атм,  $p_0(\text{H}_2) = 1$  атм, причём постоянным давление водорода уже не поддерживали. Рассчитайте мольные доли газов в новой равновесной смеси.

*Подсказка: решить систему точно у вас вряд ли получится, поэтому нужно сделать разумное приближение, чтобы её упростить.*

4. Рассчитайте, сколько теплоты выделится или поглотится при протекании реакции из пункта 3, если объём реактора равен  $1\text{ м}^3$ .
5. При  $p_0(\text{C}_6\text{H}_8) = 1$  атм, а также некоторых неизвестных  $T$  и  $p_0(\text{H}_2)$  получилось так, что в равновесной смеси алкана, алкена и диена было поровну. Возможно ли такое? Если да, нужны ли для этого фиксированные  $T$  и/или  $p_0(\text{H}_2)$ ?

## Задача 4 Превращения платины

Дроздов Андрей  
Анатольевич



Расшифруйте приведенную схему превращений, используя данные ниже описания. Изобразите структурные формулы всех комплексов.

**A** – желтый осадок, образующийся при охлаждении раствора, полученного взаимодействием платины с соляной кислотой и хлором и нейтрализацией полученного раствора поташом.

**E** – красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Образуются при кипячении раствора вещества **A** с оксалатом калия. Раствор выпаривают и кристаллизуют.

**B** – бесцветные кристаллы, образующиеся при выпаривании раствора, полученного кипячением **A** с избытком нитрита калия

**G** – кристаллы желтого цвета, образующиеся при пропускании хлора через раствор **B**.

**J** – бледно-желтые кристаллы, образующиеся при добавлении нитрита натрия к рас-

твору вещества **G**. Фильтрат дает белый осадок с нитратом серебра. В анионе отсутствует центр инверсии.

**L** – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Образуются при действии на раствор **E** концентрированного раствора аммиака.

**D** – желтый осадок, образующийся при смешении двух растворов.

**M** – ярко-желтый осадок, образующийся при добавлении ацетонитрила к насыщенному раствору **E**.

**F** – оранжево-красные кристаллы, образующиеся при добавлении к раствору **H** нескольких капель брома.

**H** – желтые кристаллы, образуемые при действии на раствор **B** водного раствора HBr.

Молекулярные электропроводности всех комплексов, измеренные в одних и тех же условиях, приведены в таблице.

комплекс	<b>A</b>	<b>H</b>	<b>L</b>	<b>J</b>	<b>D</b>	<b>M</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
$\mu, \text{Om}^{-1}\text{cm}^2$	256.3	262.2	260.8	254.5	165.4	5.0	252.8	260.1



# Задачи победителей конкурса

Подбор и  
редактирование  
задач:

## Курамшин Булат Камилевич

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

### Задача 1. Кинетика разложения одноосновной кислоты

Ильинец Антон

Кислота HA ( $K_{a,HA} = 5.00 \cdot 10^{-4}$ ) превращается в кислоту HB ( $K_{a,HB} = 2.47 \cdot 10^{-4}$ ) по механизму реакции:



В некотором опыте pH раствора обусловлен только диссоциацией исходной и образующейся кислот, причем  $[HB]_0 = 0$ . pH раствора в начале реакции и через 8 часов оказался одинаковым, а аналитическая концентрация  $c_{HB}$  через 10 ч после начала реакции оказалась равна аналитической концентрации  $c_{HA}$ .

Рассчитайте константу скорости  $k$  и pH в начале процесса. Не забывайте, что концентрацию воды можно считать постоянной и входящей в константу скорости.

### Задача 2. Химия, ты просто космос

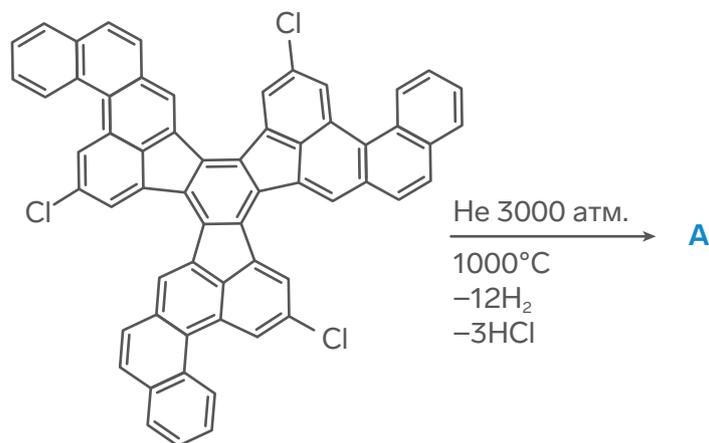
«...у людей не хватает воображения.  
Они только повторяют то, что им скажешь.»

Дубинин Илья

Некоторые вещества, которые удается получить химикам, потрясают воображение. Они имеют уникальные свойства или удивительную структуру, либо и то, и другое сразу. Предлагаю вам расшифровать схему синтеза вещества **X** с очень интересной структурой.

Сначала получают **A** пиролизом изображенного ниже вещества в атмосфере гелия.

**A** – это первая часть молекулы **X**.



Сборка второй части молекулы **D** изображена ниже. Вещества **B-D** формально содержат 36-членный цикл.

**X** – устойчивый комплекс, который получается из **A** и **D**, взятых в соотношении 1:1.



1. Определите структуры веществ **A-D** и **X**.
2. Что напоминает структура **X**?

### Задача 3. О химии одного металла.

#### Усатова Таисия

Простое вещество, образованное металлом **M**, может существовать в виде двух кристаллических модификаций. При высоких температурах устойчива гранецентрированная кубическая с плотностью  $8,9 \text{ г/см}^3$ . Металлический радиус атома металла равен  $1,25 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Естественным источником металла служит минерал **A**, обнаруженный в 1877 году в Рудных горах. Минерал **A** характеризуется насыщенной красно-розовой окраской и способностью образовывать агрегаты сферической формы. При обработке руды, содержащей минерал **A**, раствором серной кислоты выделяется газ. Действие на полученный раствор едкого натра приводит к образованию сине-фиолетового осадка.

Комплексные соединения металла **M** могут иметь розовую или синюю окраску. Безводный хлорид **M** растворили в воде, получили раствор розового цвета, который разделили на три пробирки. В первую добавили концентрированную соляную

кислоту, во вторую – этиловый спирт, а третью нагрели на пламени горелки. В каждой из них раствор изменил свой цвет на сине-фиолетовый, а после добавления воды окраска изменилась на первоначальную.

1. Установите элемент **M**.
2. Установите формулу минерала **A**. Как он называется?
3. Запишите уравнения всех перечисленных реакций.

## Задача 4. Физическая и неорганическая химия одного бинарного вещества

### Руденко Кирилл

Соединение **X<sub>1</sub>**, полученное взаимодействием металла **X** и простого вещества **Y**, хорошо растворимо в воде (191.1 г на 100 г воды). Металл **X** имеет тетрагональную объемноцентрированную решетку с параметрами  $a = b = 0.325$  нм,  $c = 0.494$  нм, и  $\rho_x = 7.31$  г/см<sup>3</sup>. Соль **X<sub>1</sub>** имеет  $\rho = 3.46$  г/см<sup>3</sup> и объем элементарной ячейки  $V = 2.12 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>, которая содержит 2 формульных единицы соли **X<sub>1</sub>**.

1. Определите металл **X** и соль **X<sub>1</sub>**.

Таблица 1. Таблица Вадима с перепутанными данными

	данные кДж/моль
$I_1(\text{X})$	2704
$I_2(\text{X})$	-361.4
$I_3(\text{X})$	-4193.9
$\Delta_f H(\text{X}^{3+})$	1820.7
$\Delta_f H(\text{Y}^-)$	558.3

Юный химик Вадим, изучая термодинамику, прочитал про цикл Борна-Габера. Вадиму трудно давалась физхимия, и поэтому он решил закрепить пройденную тему. В справочнике он нашел следующие данные:

$$\Delta_f H(\text{X}_{1(\text{тв.})}) = -537.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{субл.}} H(\text{X}) = 238 \text{ кДж/моль}$$

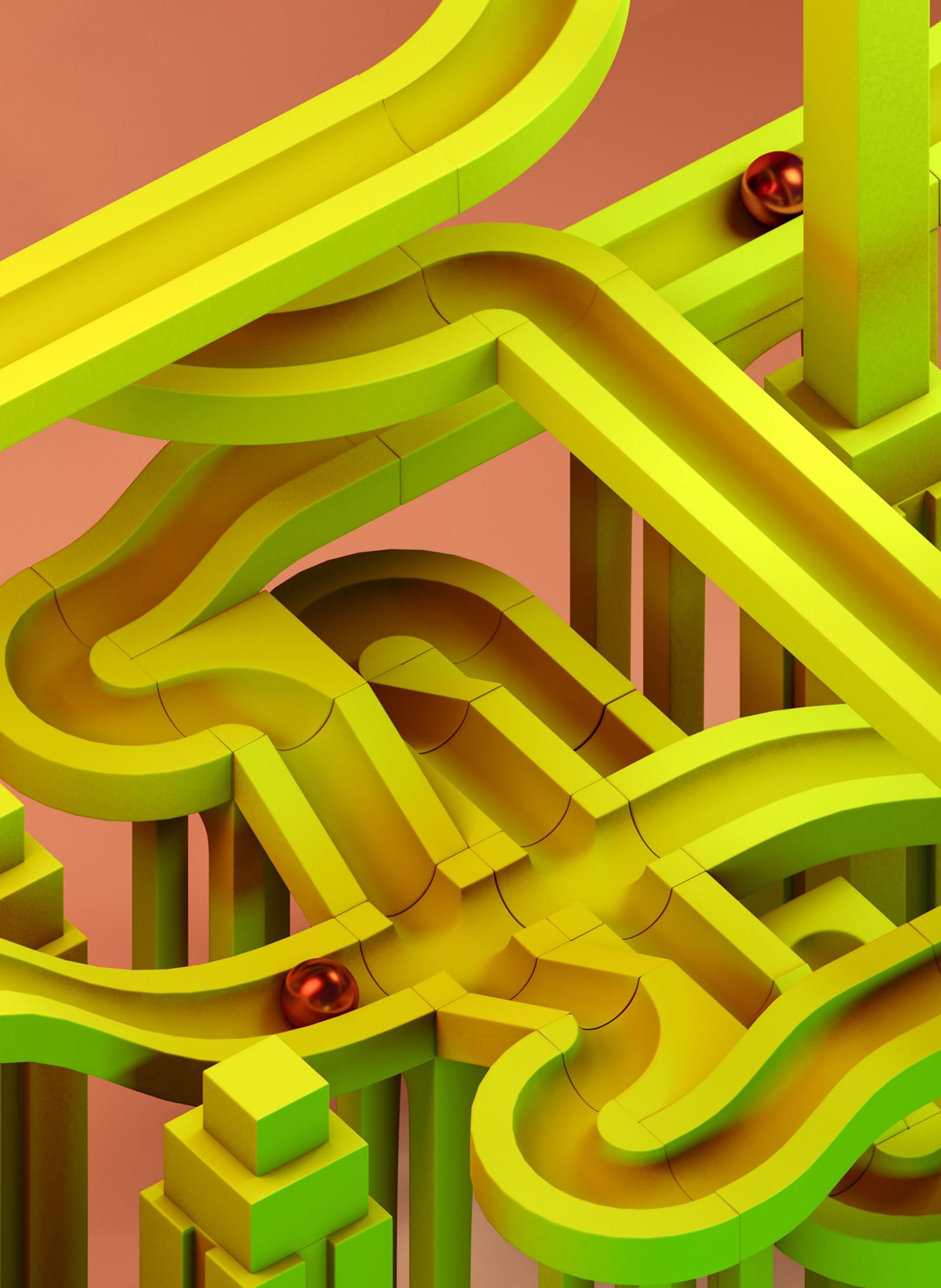
$$D(\text{Y}) = 242.6 \text{ кДж/моль (Энергия диссоциации связи в Y)}$$

$$f(\text{Y}) = -349 \text{ кДж/моль (Сродство атомарного Y к электрону)}$$

Выписывая данные из справочника, Вадим перепутал некоторые из них местами.

1. Помогите Вадиму соотнести энергии и их величины.
2. Напишите уравнения всех реакций, соответствующих энергиям выше. Нарисуйте схему цикла Борна-Габера для расчета энергии кристаллической решетки **X<sub>1</sub>**. Рассчитайте энергию кристаллической решетки соли **X<sub>1</sub>** и энтальпию растворения ее в воде.







# Химия платины

## Дроздов Андрей Анатольевич

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

## Андреев Максим Николаевич

преподаватель XI химической образовательной программы,  
кандидат химических наук, инженер МГУ имени М.В. Ломоносова,  
преподаватель химии АНО "Школа ЦПМ"

Платина – тугоплавкий (темп. пл. 1768°C) металл серебристо-белого цвета (рис. 1, 2), с высокой плотностью (21,45 г/см<sup>3</sup>). Подсчитано, что слиток платины размером с кирпич весит более 40 кг!

В России платину обнаружили на Урале в 1819 году близ Екатеринбурга, а в 1824 году в Нижнетагильском округе были открыты платиновые россыпи. Только за три года там было найдено около ста самородков массой до 9 кг. Это позволило чеканить из платины монету! Высокая температура плавления не позволяла в то время технологам расплавить металл, поэтому в 1826 году отечественные металлурги П. Г. Соболевский и В. В. Любарский изобрели метод получения ковкой платины с помощью прессования и последующей выдержки в раскаленном добела состоянии. Лишь со временем научились плавить платину в водородном пламени.

Общеизвестно, что платина не изменяется на воздухе, хотя исследование поверхности металла показывает наличие на ней тонкой пленки диоксида PtO<sub>2</sub>. Платина может быть переведена в раствор под действием окислителей как в кислотной (HNO<sub>3</sub> + HCl, Cl<sub>2</sub> + HCl), так и в щелочной (NaOH + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) среде. Платиновый тигель легко разрушить, прокаливая

в нем калийную селитру до 1200°C. При нагревании платины в хлоре получают коричневый порошок дихлорида PtCl<sub>2</sub>.

Для платины в соединениях характерны степени окисления +2 и +4.



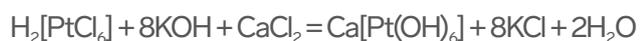
Рис. 1. Кристаллы платины

Растворение платины в кислотных окислительных смесях, содержащих хлорид-ионы, приводит к образованию желтых растворов, содержащих гексахлороплатинаты. Из таких растворов легко кристаллизуется гексахлороплатинат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (растворимость в воде



Рис. 2. Химическая посуда из платины и золота

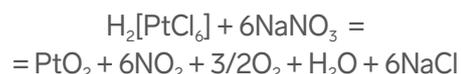
0.5 г в 100 г воды при 20°C) – желтые кристаллы, разлагающиеся при нагревании с образованием мелкодисперсной платины («губчатая платина»). Для получения простейшего платинового катализатора минеральную вату смачивают раствором гексахлороплатината аммония, а затем нагревают ее. Платиновую чернь получают восстановлением цинковой пыли. Термолизом платинохлористоводородной кислоты получают тетрахлорид платины  $PtCl_4$  в виде коричневых кристаллов, растворяющихся в щелочи с образованием гексагидроксоплатинатов(+4)  $[Pt(OH)_6]^{2-}$ . Для получения гидроксоплатината кальция используют раствор платинохлористоводородной кислоты, щелочь и соль кальция. Через некоторое время из раствора выделяется бледно-желтый осадок гидроксокомплекса:



Из этого вещества гидротермальным синтезом получен платинат  $Ca_2Pt_3O_8$  в виде желтого кристаллического порошка.

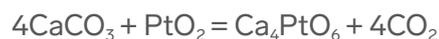
При подкислении гидроксоплатинаты разлагаются, давая желто-коричневый осадок гидроксида платины(+4)  $PtO_2 \cdot 4H_2O$ , который при нагревании последовательно теряет воду, превращаясь в темно-коричневый, почти черный диоксид  $PtO_2$  со структурой, близкой рутилу (рис. 3). Препаративно  $PtO_2$  получают сплавлением крепкого раствора платинохло-

ристоводородной кислоты с твердым нитратом натрия:



Первоначально реакция происходит в насыщенном растворе, который по мере испарения воды превращается в расплав. При температуре выше 420°C  $PtO_2$  восстанавливается до платины. На этом основано использование диоксида платины при реакциях восстановления (гидрирование алкинов до алкенов, восстановление кетонов до спиртов, превращение нитросоединений в амины). С этим связано и тривиальное название диоксида платины в органическом синтезе – катализатор Адамса. Оно не совсем удачно, так как каталитическим эффектом обладает не сам диоксид (его каталитическая активность низка), а наноразмерная платина, образующаяся при его восстановлении водородом.

Платину в кислородном окружении удается стабилизировать в виде платинатов(+4) двухзарядных катионов, например, кальция. Их синтез по одной из методик проводят взаимодействием диоксида платины с карбонатом кальция в солевом расплаве ( $CaCl_2 - KF - PbF_2$ ), играющем роль растворителя:



После завершения реакции продукт состава  $Ca_4PtO_6$  выделяют обработкой твердого остатка горячей водой. Это вещество обладает высокой термической устойчивостью, выдерживая нагревание до 900°C.

Взаимодействием платины со фтором получают гексафторид  $PtF_6$  – единственное известное на сегодняшний день соединение платины в высшей степени окисления. Это вещество является сильным окислителем и мощным фторирующим агентом. При взаимодействии его с кислородом образуются соли оксигенила  $O_2^+[PtF_6]^-$ .

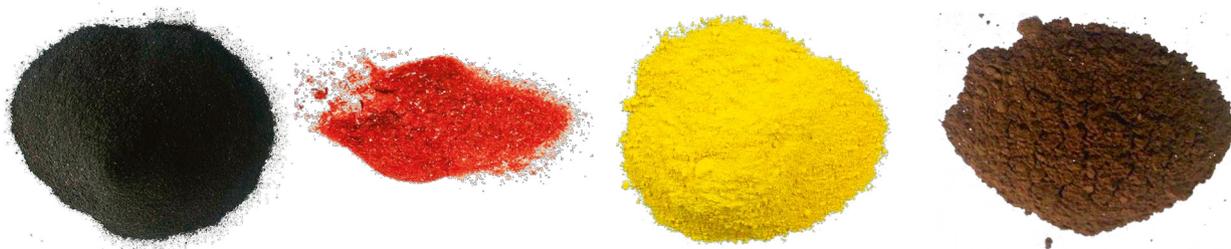
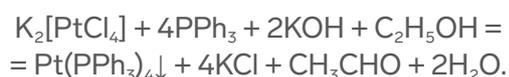


Рис. 3. Соединения платины PtCl<sub>4</sub> - черный, K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] - красный, K<sub>4</sub>[PtCl<sub>6</sub>] - желтый, PtO<sub>2</sub> - коричневый

При действии на тетрахлорид платины иодистым метилом образуется [PtMe<sub>3</sub>Cl], который при действии паров воды мгновенно гидролизуется образуя тетрамер [PtMe<sub>3</sub>OH]<sub>4</sub>, в структуре которого атомы платины и кислорода расположены в вершинах куба.

Пропуская через раствор платинохлористоводородной кислоты сернистый газ или добавляя в него щавелевую кислоту, получают красные растворы, содержащие тетрахлороплатинит(+2) ионы, из которых удаётся закристаллизовать соли, например, K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]. При восстановлении этого вещества этанолом в присутствии трифенилфосфина (инертная атмосфера!) образуется осадок тетракис(трифенилфосфин)платины(0) – светло-желтые кристаллы, растворимые в бензоле:



Это вещество обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

Для платины характерно высокое сродство к «мягким» центрам – хлору, бром, иоду, сере, азоту и фосфору. А вот связи Pt-F и Pt-O менее устойчивы. Поэтому платине несвойственно образование солей кислородсодержащих кислот, характерных для большинства других металлов. Так, например, неизвестен ни один нитрат платины. Попытка получить нитрат платины (+4) действием азотной кислоты на раствор H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] приводит к образованию ряда растворимых в воде аква-нитратных комплексов [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6-x</sub>], которые при концентриро-

вании раствора конденсируются. В твердом виде получен дядерный (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]. При избытке нитрат-ионов образуются октаэдрические гекса-нитратные комплексы [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Аква-ионы платины также неустойчивы, хотя и известны. Желтые растворы, содержащие аква-ионы [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, получены действием на тетрахлороплатинит раствором перхлората серебра. Так как замещение хлора в координационной сфере платины происходит медленно, реакцию проводили более одной недели!!! В водных растворах тетраакваионы, имеющие плоскочватратную геометрию содержат две дополнительные молекулы воды, находящиеся на существенном большем расстоянии от платины. При концентрировании растворов гидролиз аква-ионов усиливается и происходит их конденсация, приводящая к выделению гидратированного оксида PtO, который, при попытке дегидратации, восстанавливает воду. Безводный PtO получают осторожным нагреванием диоксида платины.

Химия платины, в основном, представлена комплексными соединениями.

Практически все комплексы платины(+2) имеют координационное число 4 и плоско-кватратную геометрию координационной сферы. Все они инертны, то есть реакции обмена в них протекают медленно, что позволяет выделить в кристаллическом виде различные изомеры. Примером служат цис- и транс-изомеры диаминдихлороплатины(+2) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Оба вещества представляют собой светло-жел-

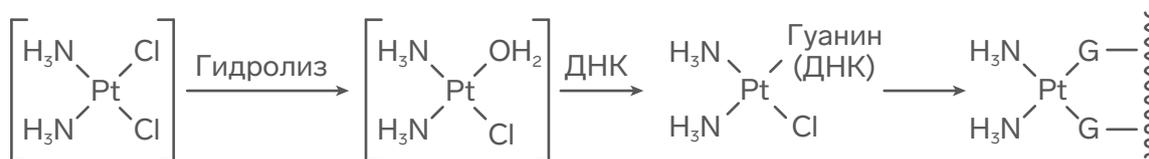


Рис. 4. Замещение двух атомов хлора на остатки гуанина в комплексе платины

тые кристаллические порошки, растворимые в воде. Из них наиболее известен цис-изомер, который используется для лечения онкологических заболеваний (препарат «цисплатин»). Его противоопухолевая активность объясняется образованием устойчивых комплексов с пуриновыми основаниями (гуанином), входящим в состав ДНК и РНК. При этом происходит последовательное замещение двух атомов хлора на остатки гуанина, участвующих в образовании биополимеров (рис.4).

Транс-изомер такой активностью не обладает.

Установлено, что все реакции замещения в плоско-квадратных комплексах платины происходят по ассоциативному пути, предполагающему возникновение интермедиата с повышенным координационным числом. Энергетический профиль этого процесса представлен двугорбой кривой, минимум на которой отвечает образованию интермедиата, имеющего тригонально-бипирамидальную геометрию (рис.5).

Реакция замещения анионного лиганда X на анионный лиганд Y в координационной сфере платины, протекающая в донорном растворителе Solv, может быть представлена схемой



Описывающее этот процесс кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k_1[MA_3X^{n+}] + k_2[MA_3X^{n+}][Y^-],$$

где  $k_1$  – константа скорости, описывающая путь замещения с участием растворителя, а  $k_2$  – константа скорости, описывающая путь прямого замещения лиганда X на Y. Согласно первому пути, лиганд X сначала медленно замещается на растворитель, а образующийся комплекс  $[MA_3Solv]^+$ , будучи заряженным положительно, быстро реагирует с атакующим лигандом Y, образуя конечный продукт. Экспериментальная константа скорости, таким образом, имеет вид  $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[Y^-]$ . Значения

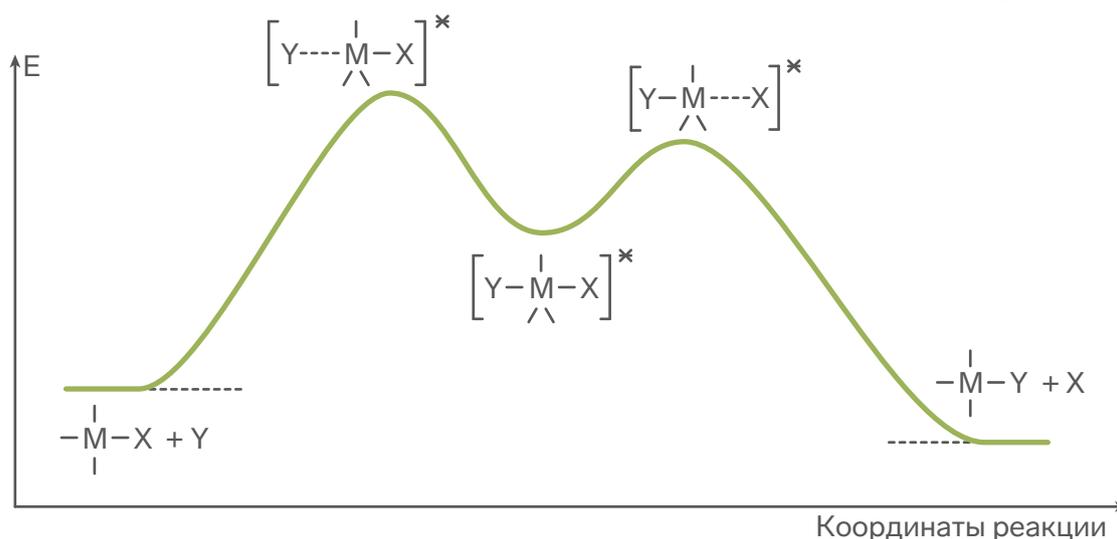


Рис. 5. Энергетический профиль реакции замещения в плоско-квадратных комплексах платины(+2)



Рис. 6. Ряд транс-влияния лигандов, th = SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> тиомочевина

отдельных констант  $k_1$  и  $k_2$  могут быть определены графически по зависимости  $k_{\text{obs}}/[\text{Y}^-]$ , имеющей вид прямой.

Замечено, что во время реакций замещения в плоско-квадратных комплексах платины некоторые лиганды преимущественно направляют заместитель в транс-положение, т. е. выбор уходящей группы определяется природой лиганда, находящегося по отношению к ней в транс-положении. Такое явление называют транс-эффектом. Его можно определить как влияние лиганда на скорость замещения другого лиганда, расположенного в транс-положении к нему. Транс-эффект впервые был обнаружен русским химиком Ильей Ильичом Черняевым в 1926 г при изучении комплексов платины.

По величине убывания транс-эффекта лиганды расположены в ряд (рис. 6).

При дальнейшем рассмотрении обозначим транс-лиганд символом «Т», атакующий нуклеофил символом «Nu», уходящую группу «X», а лиганды, не претерпевающие изменений в ходе реакций замещения – «L».

Хотя транс-эффект имеет кинетическую природу, его проявлению способствуют электронные эффекты. Так, лиганды, образующие с центральным атомом прочные  $\sigma$ -связи ( $\text{H}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Me}^-$ ,  $\text{PR}_3$  и др), проявляют значительное транс-влияние за счет ослабления связи с уходящей груп-

пой и, тем самым, обеспечивают легкое замещение этого лиганда. Истинный транс-эффект, имеющий кинетическую природу, реализуется за счет стабилизации переходного состояния. В реакциях замещения в плоско-квадратных комплексах, протекающих по ассоциативному механизму, оно имеет тригонально-бипирамидальную геометрию, причем лиганд Т в интермедиате или в переходном состоянии оказывается расположен в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

При переходе от исходного комплекса с пятикоординационному переходному состоянию (рис. 7) электростатическое отталкивание лигандов в экваториальной плоскости уменьшается. Перекрытие орбиталей лиганда Т с d-орбиталями платины приводит к тому, что сильные  $\pi$ -акцепторы, такие как  $\text{NO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  и т. д., стабилизируют переходное состояние, принимая электронную плотность, которую атакующий нуклеофил Nu передает центральному атому (рис. 8).

Используя ряд транс-влияния лигандов, мы можем предсказать продукт реакции замещения. Классическим примером служит синтез цисплатина. Для получения этого вещества исходят из тетрахлороплатинита(+2), на который действуют аммиаком. На первой стадии на аммиак замещается любой из четырех атомов хлора. Но на второй стадии на аммиак замещается хлор, расположенный в цис-положении

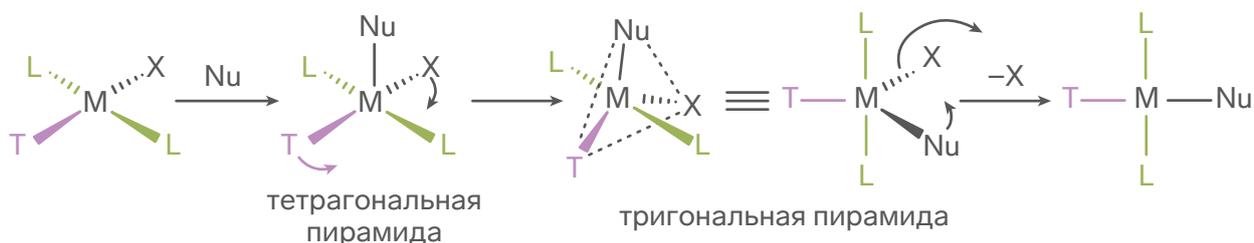


Рис. 7. Механизм замещения в плоско-квадратных комплексах платины(+2)

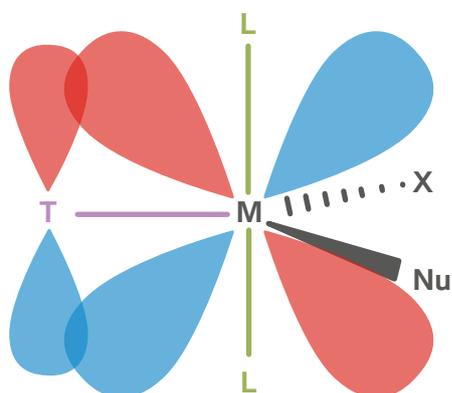
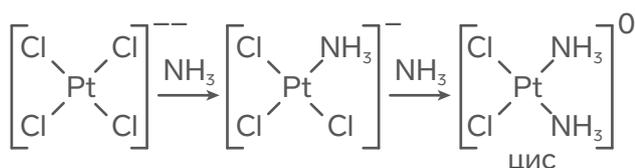
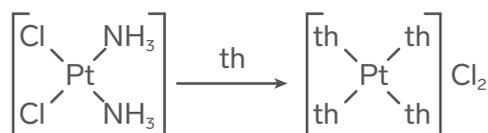


Рис. 8. Стабилизация переходного состояния

к аммиаку. Это можно объяснить тем, что  $\text{Cl}^-$  оказывает большее транс-эффект, чем  $\text{NH}_3$ .

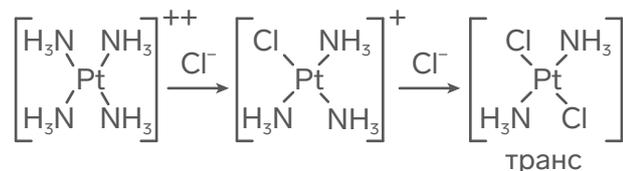


Черняев установил, что при действии на цис-платин тиомочевинной образуется тетра-тиомочевинный комплекс платины(+2):

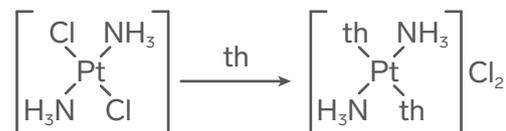


Это вызвано тем, что атомы хлора облегчают замещение расположенных в транс-положении к ним молекул аммиака таким образом, что все четыре лиганда, в итоге, оказываются замещенными на тиомочевину. Легкость образования тиомочевинных комплексов объясняется высокой халькофильностью платины.

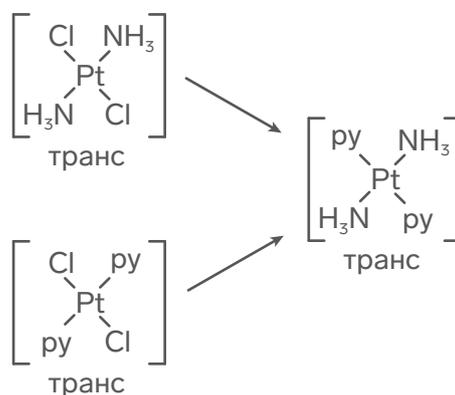
Рассуждая аналогичным образом, легко догадаться, что для получения транс-платина следует исходить из тетрааммина платины(+2):



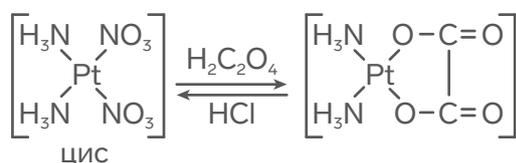
А его реакция с тиомочевинной остановится на стадии транс-диаммина:



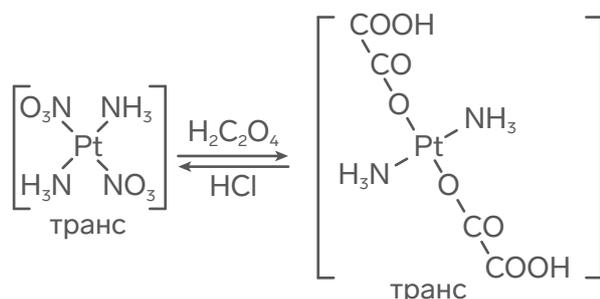
Транс-эффект можно рассматривать как эффект ослабления связи между центральным атомом и лигандом, расположенным в транс-положении к нему. Транс-лиганд, таким образом, оказывает лабилизирующее влияние на уходящую группу. Эта транс-группа удаляется первой в реакции замещения. Именно поэтому, ион транс-дипиридиндиамминплатины(+2) может быть получен как из транс-диамминового, так и из транс-дипиридинового хлоро-комплекса. Оба азот-донорных лиганда обладают более мощным транс-эффектом, чем хлор:



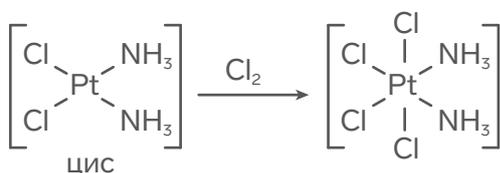
Показателен пример взаимодействия двух изомеров диамминдинитратоплатины(+2) с щавелевой кислотой. Когда любой из двух изомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$  реагирует с другим лигандом,  $\text{NH}_3$  не может выступать в роли уходящей группы, потому что связь  $\text{Pt}-\text{NH}_3$  слишком прочная и транс-эффект  $\text{NO}_3^-$  не так значителен, чтобы разорвать эту связь. В обоих случаях будет наблюдаться замещение нитрата на оксалат. Взаимодействие цис-изомера с щавелевой кислотой дает продукт, в котором оксалат выступает в роли бидентатного лиганда, координированного через атомы кислорода обеих карбоксильных групп.



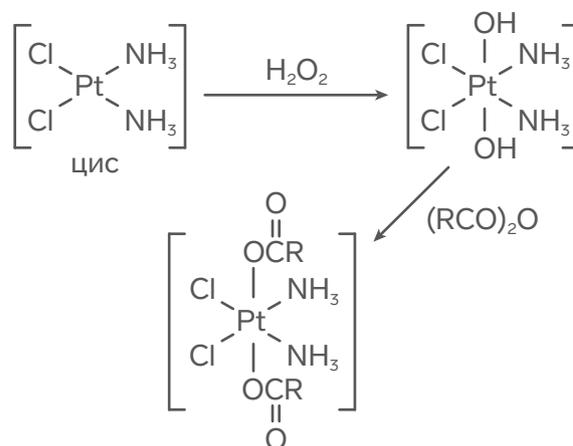
Такой способ координации характерен для оксалатной группировки. Однако в транс-изомере оксалат-ион по стерическим причинам не может образовать хелатный цикл, и ожидается, что реакция транс-формы со щавелевой кислотой приведет к образованию транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], в котором оксалат-ион выступает в очень не типичной для него роли монодентатного лиганда:



Для плоскоквадратных комплексов платины(+2) характерны реакции окислительно-присоединения, в результате которых степень окисления платины повышается до +4, а координационным полиэдром становится октаэдр. Примером служит окисление цисплатина хлорной водой до цис-диамминтетрахлороплатины (+4):

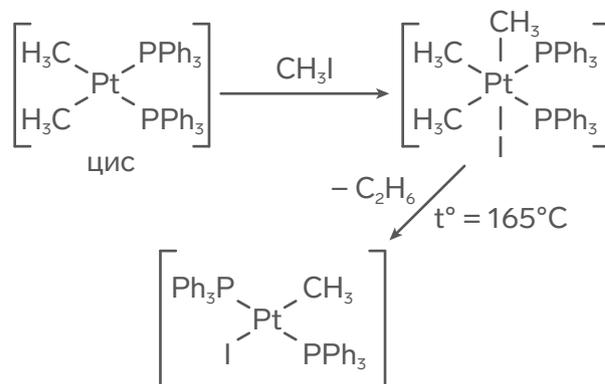


Октаэдрические комплексы платины(+4) обладают высокой термодинамической и кинетической устойчивостью. При окислении комплекса платины(+2) пероксидом водорода образуются транс-гидроксикомплексы, которые являются удобным прекурсором для синтеза других соединений платины(+4), например, карбонатов, карбаматов или карбоксилатов:



Такие вещества, подобно цисплатину, обладают противоопухолевой активностью.

Производные метилплатины(+4) получают окислительным присоединением алкилгалогенидов к квадратным комплексам платины(+2). При термоллизе они претерпевают восстановительное элиминирование, выделяя этан:



Степень окисления +3 представлена в химии платины лишь единичными комплексами. Интересен факт образования гетеровалентных соединений платины +2, +3 с амидами, имидами (фталимид, сукцинимид) и азотсодержащими гетероциклами, такими как аденозин и цитидин. Эти соединения содержат линейные фрагменты различной протяженности, состоящие из атомов платины, соединенных мостиковыми бидентатными (N,O)-или (N,N)-донорными лигандами из числа перечисленных выше (рис. 9). Степень окисления платины в них не обязательно +3, чаще

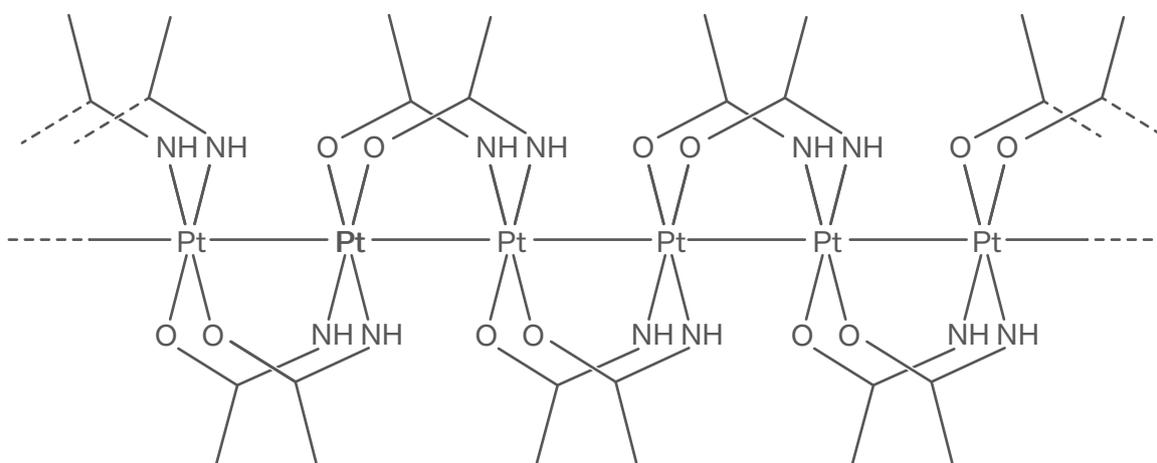
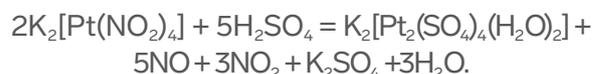


Рис. 9. Схема строения платиновых синей

встречаются промежуточные степени окисления от +2 до +3. Перекрытие d-орбиталей платины приводит к появлению интенсивной синей окраски, с чем связано тривиальное название этих соединений – платиновые сини. Синтез синей осуществляют в растворе, используя в качестве источника платины ком-

плексы платины(+2), например, тетрахлороплатинит(+2) или цисплатин, и добавляя к нему органический лиганд. Некоторые из образующихся «синей» имеют и другую окраску, например, оранжевую.

Причиной окраски является переход неспаренного электрона платины (+3) от одного атома платины к другому. Иными словами, в этих соединениях всегда имеет место связь «металл-металл». Типична для них и октаэдрическая геометрия окружения платины. Взаимодействием  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  с горячей 9М серной кислотой получен желтый осадок дидерного комплекса  $K_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ , атомы платины в котором соединены четырьмя мостиковыми сульфатными группами:



Движущей силой реакции является образование димера со связью металл-металл.

Перекрытие d-орбиталей является причиной интенсивной окраски и некоторых других комплексов платины. Среди них отметим красную соль Вольфрама  $[PtL_4Cl_2][PtL_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$  (L – этиламин  $C_2H_5NH_2$ ), в структуре которой чередуются октаэдрические ионы ком-

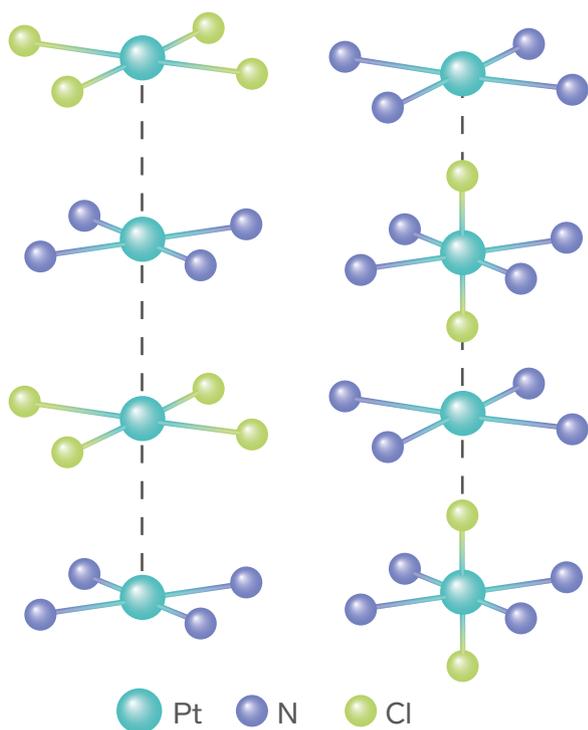


Рис. 10. Схематичное строение зеленой соли Магнуса (слева) и красной соли Вольфрама (справа)

плекса платины(+4) и плоские квадраты платины(+2). Она кристаллизуется при смешении бесцветного раствора  $[PtL_4]Cl_2$  и желтого раствора  $[PtL_4Cl_2]Cl_2$ . А вот при смешении растворов тетрахлороплатинита калия и хлорида тетрааминплатины(+2) образуется темно-зеленый осадок соли Магнуса  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ . В структуре этого вещества чередуются расположенные вдоль одной оси катионы и анио-

ны, имеющие сходную плоско-квадратную геометрию. Интересно, что простейшая формула этого вещества такая же, как у цисплатина. Это служит примером координационной полимерии, предполагающей существование двух веществ с одинаковой простейшей формулой, но разными молекулярными, к тому же отличающихся расположением лигандов, то есть строением.

Таб. 1. Некоторые тривиальные названия комплексов платины

Название	Химическая формула
Соль Цейзе	$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$
Первое основание Рейзе	$[Pt(NH_3)_4](OH)_2 \cdot H_2O$
Хлорид первого основания Рейзе	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$
Второе основание Рейзе	транс- $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$
Хлорид второго основания Рейзе (цисплатин)	цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
Соль Пейроне (трансплатин)	транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
Соль Клеве	цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
Зеленая соль Магнуса	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
Розовая соль Магнуса	$[Pt(NH_2)_3Cl]_2[PtCl_4]$
Соль Чугаева	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
Первая соль Косса	$K[Pt(NH_3)Cl_3]$
Вторая соль Косса	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
Соль Дрекслея	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
Соль Гро	транс- $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
Красная соль Вольфрама	$[PtL_4Cl_2][PtL_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$ , $L = C_2H_5NH_2$
Соль Дрекслея-Гердеса	$[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2$



# Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

## Козлов Максим Игоревич

победитель Международной Химической олимпиады,  
кандидат химических наук  
преподаватель химии ГБПОУ «Лицей Воробьевы горы»

### Химический сдвиг

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на взаимодействии ядерного спина с внешним магнитным полем. Энергия такого взаимодействия равна:

$$E = \gamma S \frac{hB}{2\pi}$$

где  $S$  – спин ядра,  $\gamma$  – гиромагнитная постоянная, индивидуальная для каждого атома,  $B$  – индуктивность магнитного поля.

Самым распространённым является ЯМР на ядрах водорода или протонный магнитный резонанс (ПМР). У атома водорода ядерный спин может равняться  $\pm \frac{1}{2}$ . Таким образом, вырожденные спиновые ядерные уровни атома водорода расщепляются на два.

Спектроскопия ЯМР изучает переходы между возникающими уровнями. Энергия перехода между уровнями составляет:

$$\Delta E = \gamma \frac{hB}{2\pi}$$

Кроме расщепления уровней, соответствующих разному ядерному спину, происходит перераспределение электронной плотности под действием внешнего магнитного поля. Электронная плотность начинает создавать собственное поле, которое уменьшает воздействие внешнего. Это воздействие описывают с помощью так называемой константы экранирования  $\sigma$ :

$$B_{\text{лок}} = B_{\text{вн}} (1 - \sigma)$$



Рис. 1. Расщепление спиновых уровней в магнитном поле

С учетом экранирования энергия перехода между ядерными уровнями составляет:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{hB}{2\pi} (1 - \sigma)$$

Величину  $\nu$  – называют химический сдвиг атома. Если  $\sigma$  около нуля, и, следовательно, химический сдвиг большой, значит электронная плотность вокруг атома практически не ослабляет воздействие внешнего поля – в этом случае говорят, что атом дезэкранирован или находится в области слабого поля. Когда  $\sigma$  велико (частота маленькая) – атом экранирован или находится в области сильного поля. При этом интенсивность сигнала пропорциональна количеству атомов водорода данного типа. Таким образом, сигнал ПМР содержит информацию об окружении атома и о количестве атомов этого типа и может быть использован для анализа структуры соединения.

Как несложно увидеть, величина химического сдвига зависит от силы магнитного поля  $B$ , создаваемого прибором. Поэтому, чтобы получать данные, одинаковые для разных приборов,

используют относительный химический сдвиг:

$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{эталон}}}{V_{\text{прибор}}} \cdot 10^6$$

в качестве эталона для водорода, углерода и кремния используют тетраметилсилан. Обычно величина относительного химического сдвига очень мала, поэтому её измеряют в миллионных долях от поля, создаваемого прибором – по этой причине в формуле присутствует коэффициент  $10^6$ .

#### Индуктивный и анизотропный эффекты

На величину экранирования оказывают влияние два эффекта: индуктивный и анизотропный. Суть индуктивного эффекта состоит в том, что в зависимости от электроотрицательности заместителей электронная плотность вокруг атома больше, следовательно, он лучше экранирован. Например, среди метилгалогенидов  $X-CH_3$  наибольший химический сдвиг у фторметана (4,3 м.д.), а наименьший у иодметана (2,2 м.д.). Наибольшими химическими сдвигами обладают кислотные атомы водорода  $R-COOH$ , химический сдвиг может дости-

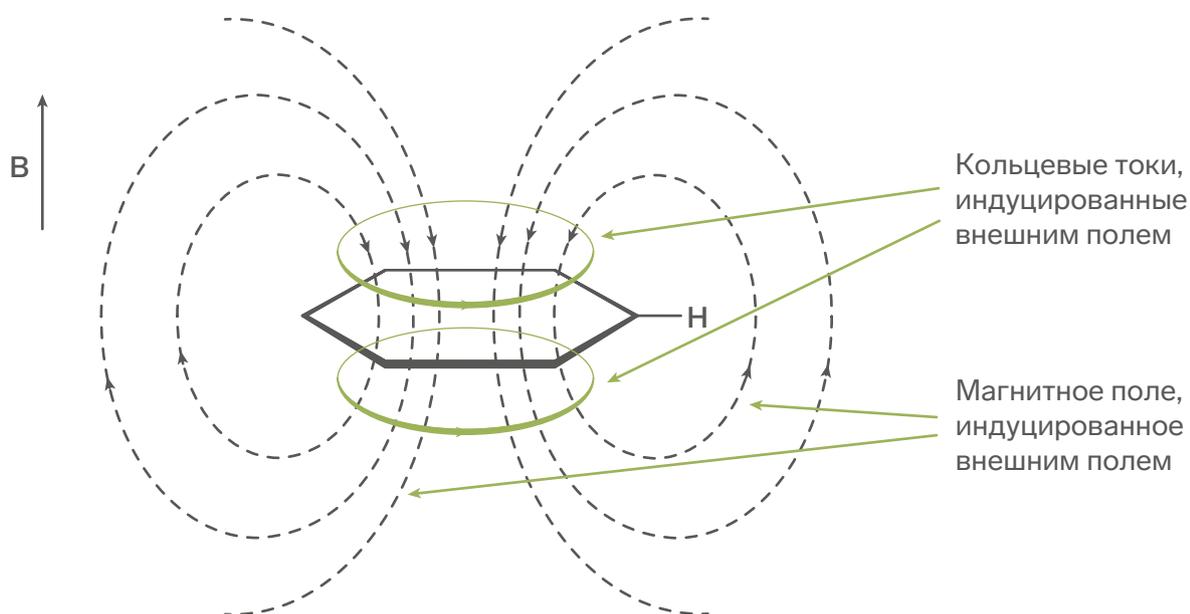


Рис. 2. Анизотропный эффект в бензоле

гать 10-12 м.д. в зависимости от силы кислоты. Наименьшие химические сдвиги у гидридов металлов, а среди органических соединений – у кремнийорганических соединений.

Второй эффект – анизотропный – возникает, когда в молекуле присутствуют сопряженные двойные связи. Наиболее характерным примером являются бензол и другие ароматические системы. Под действием магнитного поля в π-системе электронов возникает кольцевой ток. Этот ток порождает локальное магнитное поле, которое для атомов водорода бензола сонаправленно с внешним полем.

Таким образом, ароматические водороды оказываются в более сильном поле (в области дезэкранирования). Поэтому химический сдвиг ароматических водородов имеет величину 6,5-9,0 м.д., в то время как для винильных водородов он составляет 4,5-6,0 м.д.

Химические сдвиги ПМР, характерные для основных классов органических соединений, приведены в таблице.

#### Спин-спиновое взаимодействие

Если в системе имеются несколько спинов, между ними возникает спин-спиновое взаимодействие. Таким образом энергия системы равна:

$$E = \gamma S_1 \frac{hB}{2\pi} + JS_1S_2$$

где J – константа спин-спинового взаимодействия. Наличие спин-спинового взаимодействия приводит к тому, что энергия перехода в поле соседнего атома со спином  $+\frac{1}{2}$  немного выше, чем в поле атома со спином  $-\frac{1}{2}$ , как показано на рисунке 3.

Таким образом, в спектре вместо одного пика будут наблюдаться два сигнала – так называемый дублет – или говорят, что мультиплетность сигнала равна двум. Два дублета наблюдаются, например, в ЯМР спектре молекулы

Таблица 1. Химические сдвиги ПМР, характерные для основных классов органических соединений

Группа	Химический сдвиг, м.д.
-CH <sub>3</sub>	0,0 - 1,5
-CH <sub>2</sub> - -CH<	1,0 - 1,8
>C=CH-	4,5 - 6,2
Ph-H	6,5 - 9,0
-C≡CH	2,8 - 3,2
>C=C-CH <sub>3</sub>	1,5 - 2,0
-C(O)-CH <sub>2</sub> -	2,0 - 2,7
-O-CH <sub>2</sub> -	3,2 - 4,0
>N-CH <sub>2</sub> -	2,3 - 3,8
-C(O)-H	9,5 - 10,5
-COOH	10,2 - 11,5
ROH	2,0 - 4,0
ArOH	4,8 - 9,5
R-NH <sub>2</sub>	0,0 - 4,0
-R-CO-NH <sub>2</sub>	5,8 - 7,5

хлоракрилонитрила, который представлен на рисунке 4.

Если же по соседству будут находиться два атома, то суммарный спин этих атомов может принимать значения -1, 0 и +1, при этом 0 может получаться двумя способами:  $0 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$  и  $0 = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ . В этом случае сигнал атома будет расщепляться на три линии (мультиплетность равна трем), а центральная линия будет в два раза интенсивнее двух других – возникает триплет. Аналогично, если есть три соседних спина – будет

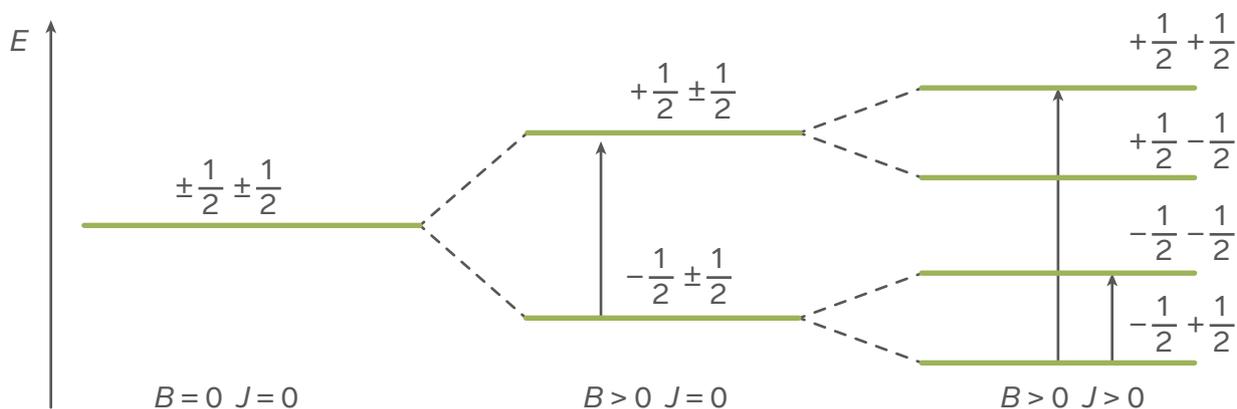


Рис. 3. Расщепление спиновых уровней, вызванное спин-спиновым взаимодействием

квадруплет, если четыре соседа – квинтет, то есть мультиплетность сигнала на один больше, чем количество соседних спинов. Структуры сигналов различной мультиплетности приведены на рисунке 5.

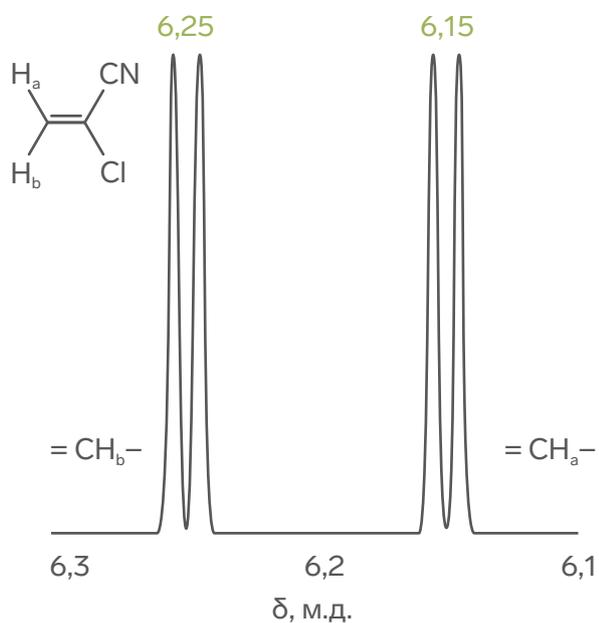


Рис. 4. Спектр 2-хлоракрилонитрила

Поскольку в органических молекулах обычно большое количество водородов, то из-за их взаимодействия каждый сигнал должен сильно расщепиться и спектр невозможно будет анализировать. Однако константа спин-спинового взаимодействия значительно зависит

от расстояния и действительно сильным является взаимодействие только между ближайшими атомами. Поэтому для анализа спектров применяется так называемое «правило трёх связей»: можно пренебречь взаимодействием атомов, между которыми расстояние больше, чем три связи. Также следует отметить, что обычно сигналы мультиплетностью больше, чем четыре, не всегда удаётся надёжно расшифровать – в этом случае говорят, что наблюдается мультиплет.

Характерная картина: квадруплет и триплет – наблюдается, когда в молекуле есть концевая этильная группа, например, как в диэтиловом эфире (рис. 6).

Если по соседству есть несколько типов атомов водорода, то сигнал будет последовательно расщепляться и могут возникать более сложные картины – дублеты дублетов, дублеты триплетов и так далее. Дублеты-дублетов зачастую возникают из-за взаимодействия цис- и транс-водородов при двойной связи, как в стироле (рис. 7) или в трёхчленных циклах.

Разные водороды при двойной связи находятся на разном расстоянии от фенильной группы. Поэтому они имеют разную электронную плотность и, как следствие, разные химические сдвиги, а также расщепление из-за взаимодействия друг с другом. Фенильные водороды на спектре не показаны.



Рис. 5. Форма сигналов с различной мультиплетностью

### Влияние растворителя

Кроме спин-спинового взаимодействия на форму сигнала ПМР может повлиять взаимодействие с растворителем. Чтобы сигналы водородов растворителя не были видны в спектре, используют дейтерированные растворители. Однако если в изучаемой молекуле имеются подвижные атомы водорода (спирты, амины и кислоты), возможен водородный обмен с растворителем. Это приводит к тому, что сигнал уширяется, а его интенсивность может снизиться. В случае, когда спектр снят в тяжёлой воде, сигналы кислых водородов (R-OH и R-COOH) и вовсе могут исчезать.

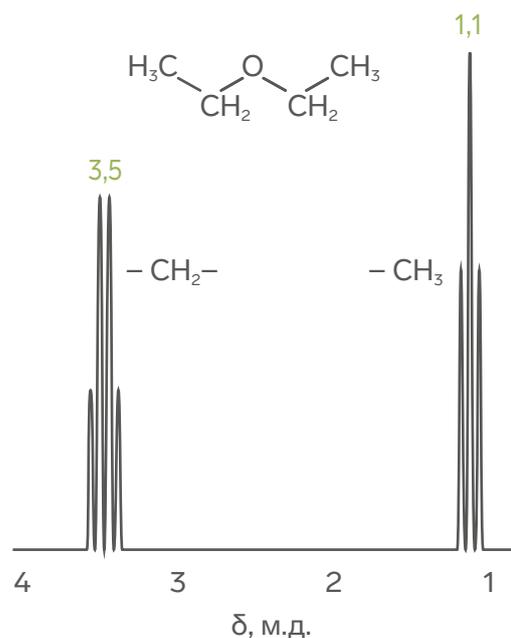


Рис. 6. Спектр ПМР диэтилового эфира

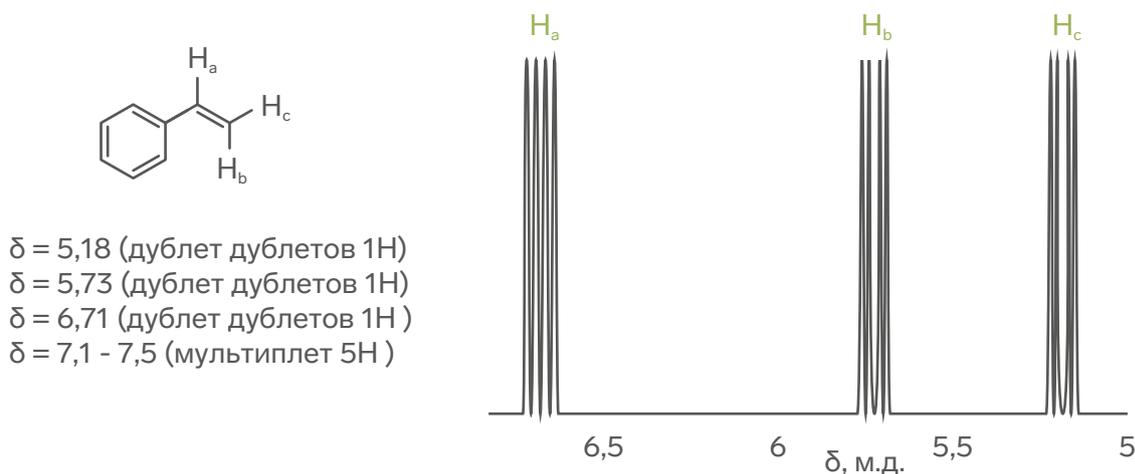


Рис. 7. Фрагмент спектра ПМР стирола



# Соединения, состоящие только из углерода и кислорода

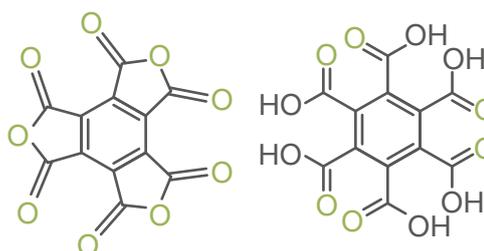
**Карпов Артемий Михайлович**

Студент химического факультета МГУ им М.В. Ломоносова, выпускник АНО "Школа ЦПМ", победитель Всероссийской олимпиады школьников

Вопрос «Какие есть оксиды углерода?» может показаться смешным, потому что все знают, что есть угарный газ CO и углекислый газ CO<sub>2</sub>. Опытный читатель наверняка вспомнит еще и про надоксид углерода C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Но, как и с многими другими простыми на первый взгляд вопросами, все оказывается сложнее. Ведь экспериментально получено большое количество различных соединений углерода и кислорода, а стабильность многих других предсказана теоретически, пусть в лаборатории их еще не удалось получить.

Первый неклассический оксид углерода C<sub>12</sub>O<sub>9</sub> открыли Ю. Либих и Ф. Велер в 1830 году при изучении органического минерала меллита, который представляет собой соль алюминия и меллитовой кислоты состава Al<sub>2</sub>C<sub>6</sub>(COO)<sub>6</sub>·16H<sub>2</sub>O (рис. 1). В честь этого минерала оксид и получил свое тривиальное название – меллитовый ангидрид. C<sub>12</sub>O<sub>9</sub> можно получить окислением графита концентрированной азотной кислотой или обезвоживанием меллитовой кислоты с последующей отгонкой продукта.

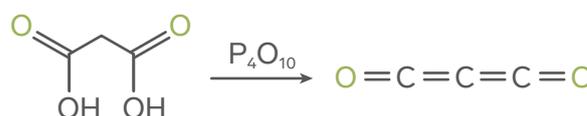
При стандартных условиях это – стабильное твердое белое вещество, способное возгоняться. Интересно, что этот оксид углерода содержит по 50% каждого элемента по массе. Меллитовый ангидрид образует окрашенные комплексы с переносом заряда при взаимодействии с различными полициклическими углеводородами, такими как нафталин и фенантрен; проявляет сильные π-акцепторные свойства. Свое применение C<sub>12</sub>O<sub>9</sub> нашел в изучении полимеров.

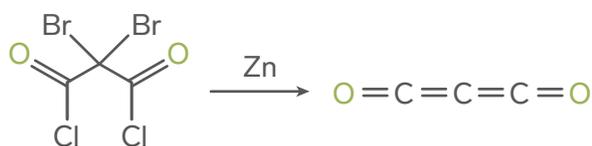


**Рис.1. Структуры меллитового ангидрида и меллитовой кислоты**

Другой сравнительно известный оксид углерода – это субоксид C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, который в сконденсированном виде представляет собой подвижную жидкость с температурой кипения 7°C. Его пары обладают невыносимым запахом, раздражают слизистые оболочки. Впервые он был получен в 1873 году при действии на угарный газ электрического тока.

Одним из первых методов синтеза субоксида углерода в достаточных количествах было обезвоживание малоновой (1,3-пропандионовой) кислоты оксидом фосфора. Сейчас придумано несколько более эффективных методов, например, дегалогенирование дихлорангидрида 2,2-дибромпропандионовой кислоты цинком.





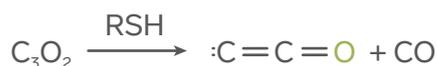
В чистом виде  $\text{C}_3\text{O}_2$  устойчив при комнатной температуре, но в присутствии следов воды, УФ-облучении или радиолитическом полимеризуется с образованием красных, желтых или черных твердых веществ.

Этот оксид реагирует с алифатическими и ароматическими аминами и спиртами, тиолами с образованием амидов, сложных эфиров и тиоэфиров малоновой кислоты.

Присоединение происходит в две стадии, сначала образуется продукт моноприсоединения. Производные кетенкарбоксильных кислот также обнаружены и при термолитическом разложении хлорангидрида и эфиров малоновой кислоты.



$\text{C}_3\text{O}_2$  вступает в реакции с алкенами при фотолитическом разложении. Предполагают, что реакция происходит через образование карбена – крайне нестабильного оксида углерода.



Другой стабильный оксид углерода – оксид графита. Это вещество впервые было получено в 1859 году при обработке графита раствором  $\text{KClO}_3$  в дымящей азотной кислоте. Сейчас его обычно получают обработкой графита раствором  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$  в безводной серной кислоте.

В последние десятилетия изучалась возможность его использования в создании полимерных композитов и полевых транзисторов благодаря его электрическим и механическим свойствам.

Структура оксида графита зависит от условий получения. Она может содержать эпоксидные, гидроксильные и кето-группы (рис. 2). Строго говоря, не совсем правильно называть это вещество оксидом, поскольку оно не имеет постоянного состава и, кроме того, может содержать водород. Такое название появилось по историческим причинам.

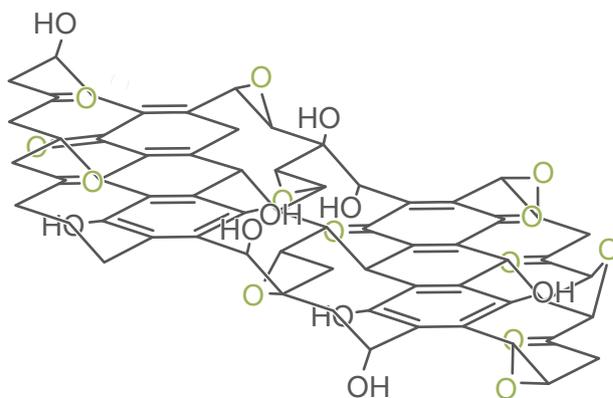


Рис. 2. Структура оксида графита

Существует и группа оксидов углерода, которые называют оксидами фуллерена. Они были первыми из полученных соединений фуллеренов. Открыто более двадцати таких соединений, среди которых оксиды  $\text{C}_{60}\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{60}\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{70}\text{O}$ ,  $\text{C}_{120}\text{O}$ ,  $\text{C}_{120}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{140}\text{O}$ , озониды  $\text{C}_{60}(\text{O}_3)$ ,  $\text{C}_{60}(\text{O}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}\text{O}(\text{O}_3)$  и другие. Некоторые из них имеют несколько изомеров (подумайте, как они могут выглядеть).

Кроме всех этих оксидов существует еще большое количество органических соединений, содержащих только углерод и кислород. Некоторые из них устойчивы при комнатной температуре, некоторые удается стабилизировать при низкой температуре или в виде сольватов. Их структуры очень разнообразны – это и производные бензохинонов, и ангидриды, и кетоны. Структуры некоторых из них приведены на рис. 3.

Но не только стабильные оксиды есть у углерода. Например, кроме метастабильного  $\text{C}_3\text{O}_2$

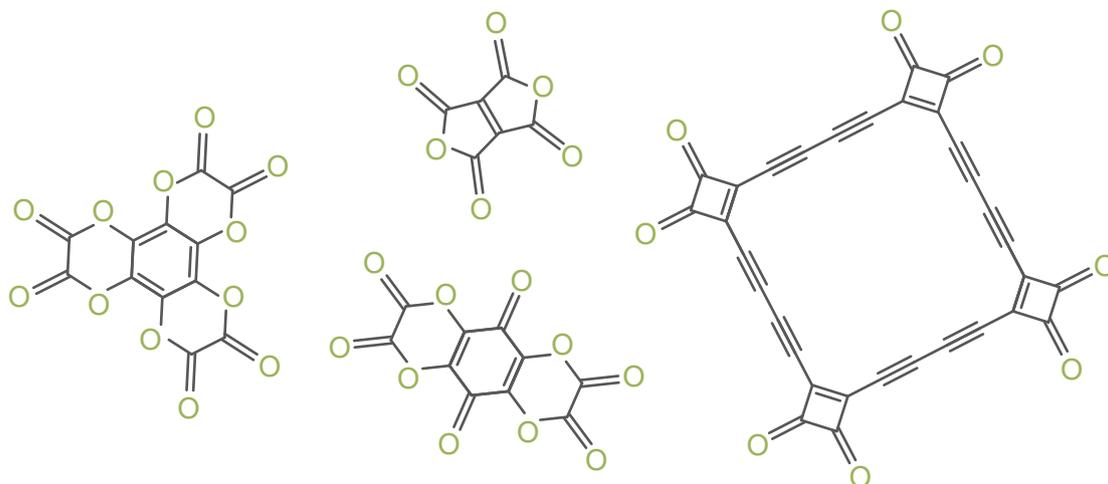


Рис. 3. Структуры некоторых органических оксидов углерода.

и стабильного  $\text{CO}_2$  в ряду соединений  $\text{C}_n\text{O}_2$  были получены крайне нестабильные  $\text{C}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_5\text{O}_2$ ,  $\text{C}_7\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{17}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{19}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{21}\text{O}_2$ . Были получены и оксиды ряда  $\text{CO}_n$ ,  $n \geq 3$ , такие как  $\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_4$ ,  $\text{CO}_5$ ,  $\text{CO}_6$ . Показано, что многие другие оксиды теоретически могут существовать, однако либо они еще не были получены, либо их существование недостоверно.

Таков исчерпывающий, насколько это возможно, ответ на вопрос о количестве оксидов углерода. Они имеют разные структуры, отличаются по устойчивости и свойствам. В классическом понимании оксиды углерода – неорганические вещества, но некоторые из оксидов углерода больше похожи на органические соединения. В этом и заключается ценность простого на первый взгляд вопроса, ведь он приводит к сложному вопросу о границах разделов химии, ответ на который еще предстоит найти, если он существует.

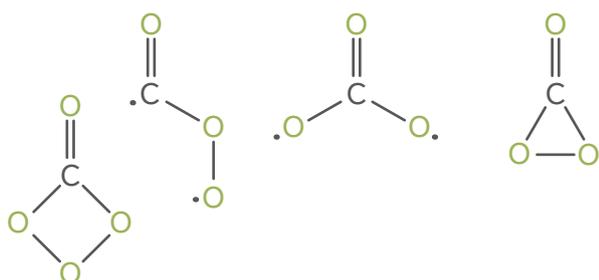


Рис.4. Структуры соединений ряда  $\text{CO}_n$

#### Список литературы

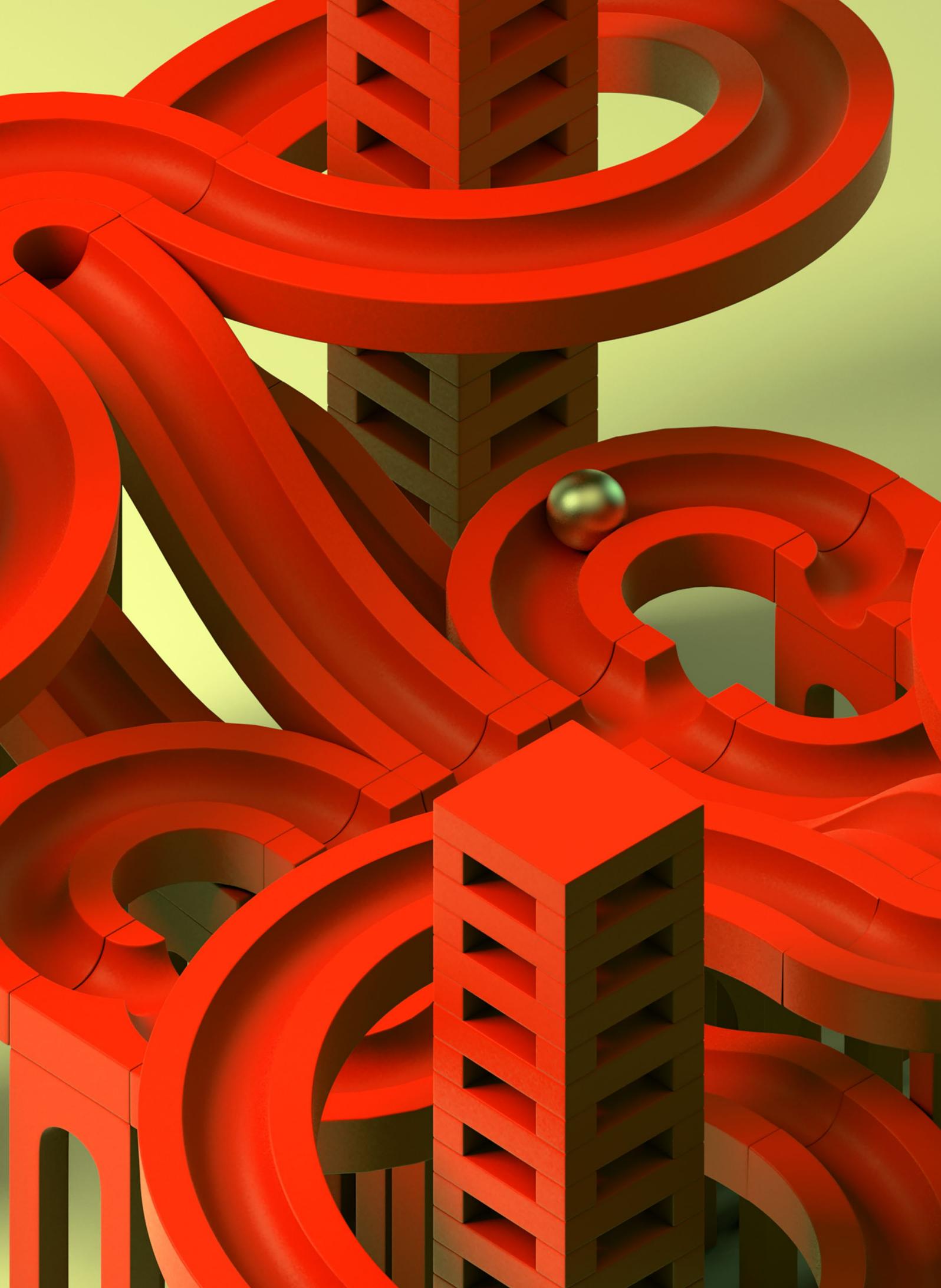
1. Preparation of Trimellitic Anhydride by William Hodes, Stamford, Conn., assignor to Standard Oil Company, Chicago, Ill., a corporation of Indiana
2. Ermer, O., & Neudörfl, J. (2000). Structure of Mellitic Trianhydride. *Helvetica Chimica Acta*, 83(1), 300–309.
3. Rosenberg, H. M., Eimutis, E., & Hale, D. (1966). Electron-Acceptor Properties of Mellitic Trianhydride. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(12), 4096–4097.
4. Veldhuizen, H., Vasileiadis (2019). Synthesis, characterization, and  $\text{CO}_2$  uptake of mellitic triimide-based covalent organic frameworks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.
5. Kappe, T., & Ziegler, E. (1974). Carbon Suboxide in Preparative Organic Chemistry. New synthetic methods (1). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 13(8), 491–504.
6. Reyerson, L. H., & Kobe, K. (1930). Carbon Suboxide. *Chemical Reviews*, 7(4), 479–492.
7. Bayes, K. D. (1962). The Photolysis of Carbon Suboxide. I. Reaction with Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 84(21), 4077–4080.
8. Hummers, William S.; Offeman, Richard E. (1958). "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society*. 80 (6): 1339.

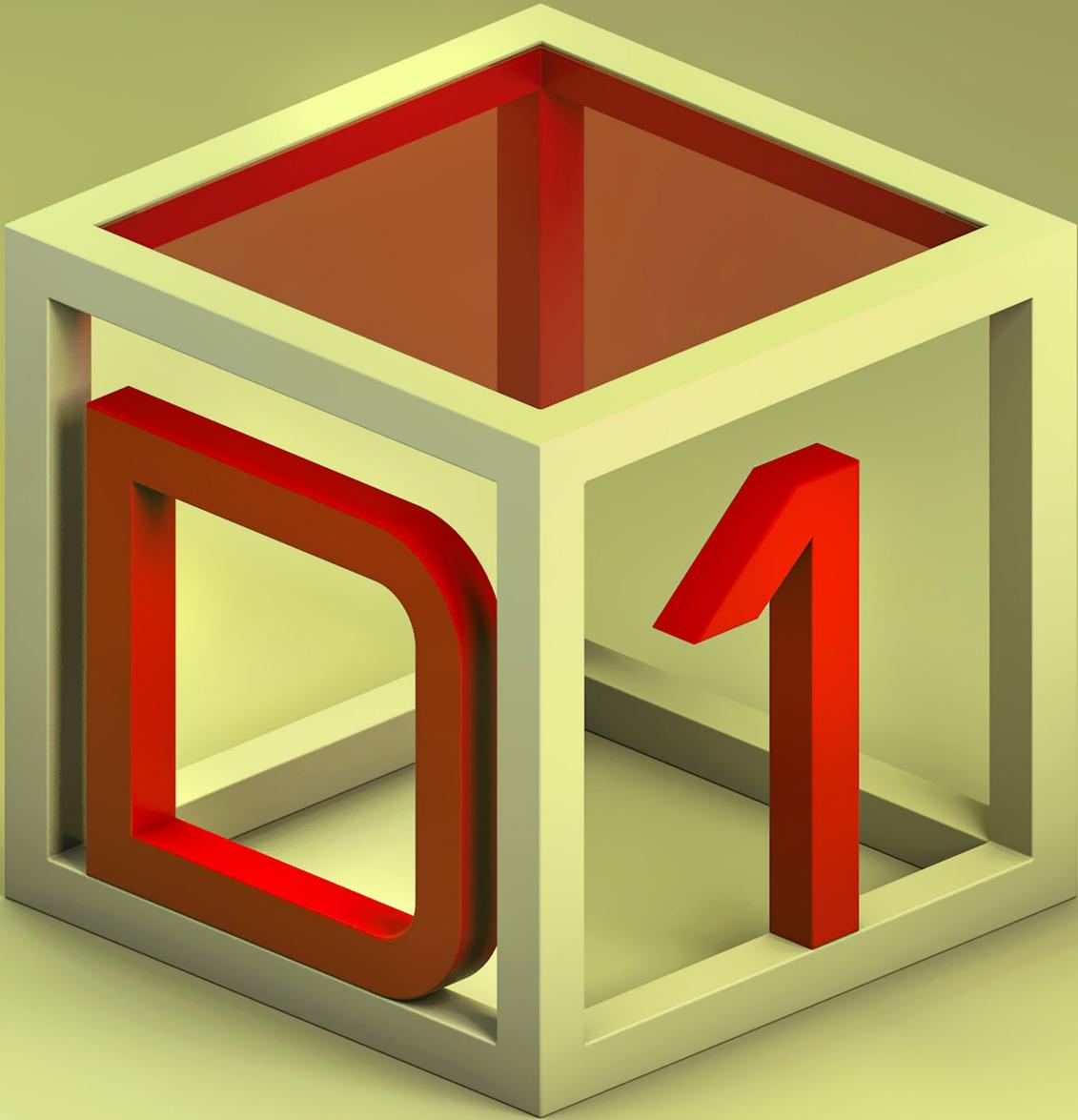
**Если в мире не останется химиков,  
то необыкновенная красота мира  
поблекнет без будоражащего  
воображения мира химии**

Мартыненко Егор, Саратов

**Интереснее химии может быть только  
физическая химия**

Бобышева Екатерина, Владимир





# Опыты по химии платины

## Лаврова Мария Александровна

аспирант химического факультета МГУ,  
преподаватель XI химической образовательной программы

## Мишурицкий Сергей Андреевич

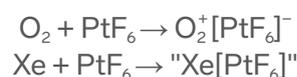
студент 5 курса Химического факультета МГУ,  
преподаватель X химической образовательной программы

Платина была известна человечеству ещё в древности. Например, в Древнем Египте неочищенную природную платину ремесленники использовали вместо серебра, даже не подозревая об этом. В Европу платину завезли в XVI веке конкистадоры при завоевании Южной Америки – цивилизация инков изготавливала из платины небольшие ювелирные украшения. Как раз конкистадоры и дали название новому металлу, внешне очень похожему на серебро, – платина (от испанского plata – серебро), что буквально означает «серебришко», «маленькое серебро». Такое пренебрежительное отношение объяснялось тугоплавкостью металлической платины, вследствие чего она не поддавалась переплавке, и поэтому ценилась сильно ниже серебра. В настоящее время стоимость одного грамма платины почти в 50 раз превосходит стоимость грамма серебра.

Металлическая платина представляет собой блестящий серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. В мелкодисперсном состоянии она выглядит как черный порошок – платиновая чернь, широко используемая в качестве катализатора.

Металлическая платина химически очень инертна, она не растворяется в минеральных кислотах и щелочах, однако, хорошо

растворяется в царской водке и в щелочных расплавах, особенно в присутствии окислителей (хлоратов, нитратов, пероксидов). При высоких температурах платина реагирует со фтором и хлором, однако, чаще галогениды платины получают разложением комплексных соединений. Платина единственный элемент 10-й группы, проявляющий степень окисления +6 в соединении PtF<sub>6</sub>. Гексафторид платины является сильнейшим окислителем, способным окислить молекулярный кислород и ксенон:



где "Xe[PtF<sub>6</sub>]" имеет сложный состав, включающий смесь



Наиболее типичными степенями окисления для платины являются 0, +2 и +4. Важное значение в истории становления теории комплексных соединений Альфреда Вернера (1866-1919) сыграли плоскоквадратные комплексы Pt (+2), сочетающие кинетическую инертность и термодинамическую стабильность.

Среди соединений платины коммерчески доступным является желтый



Рис. 1.  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в 10%-ой соляной кислоте



Рис. 2. Раствор с осадком  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$



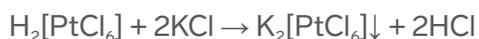
Рис. 3. Кристаллы  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

гексахлороплатинат калия  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , однако, из-за своей плохой растворимости он реже используется для получения различных координационных соединений, чем красная соль  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ . Исходным реагентом для выполнения практикума по химии платины служит коммерчески доступный раствор  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в 10%-ой соляной кислоте (рис. 1).

**Опыт 1.** Получение гексахлороплатината (+4) калия  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

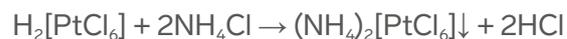
К 1-2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты прилейте равный объем 10% раствора хлорида калия. Выпадает желтый осадок (рис. 2).

Осадок декантируйте, перенесите в стакан, нагрейте до полного растворения в минимальном количестве воды. Оставьте стакан на остывающей плитке – так раствор будет медленно охлаждаться. Когда стакан достигнет комнатной температуры, уберите его на ночь в холодильник. На следующий день отфильтруйте выпавший осадок. С помощью такой перекристаллизации получают крупные, хорошо оговоренные ярко-оранжевые кристаллы гексахлороплатината калия (рис. 3).



**Опыт 2.** Получение гексахлороплатината (+4) калия  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$

К 1-2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты прилейте равный объем 10% раствора хлорида аммония. Выпадает желтый осадок (рис. 4).



**Опыт 3.** Получение гексагидроксоплатината (+4) калия  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$

К суспензии гексахлороплатината калия в воде при нагревании и постоянном перемешивании

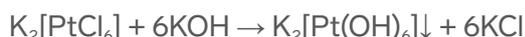


Рис. 4. Осаждение  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$



Рис. 5. Осаждение  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$

добавьте избыток твёрдого гидроксида калия. Нагрейте смесь до полного растворения гексахлороплатината и обесцвечивания полученного раствора (рис. 5).



**Опыт 4.** Получение гексаиодоплатината (+4) калия  $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$

К 1-2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты прилейте раствор иодида калия, при этом цвет раствора меняется с жёлтого на тёмно-бурый (рис. 6).



**Опыт 5.** Получение тетрахлороплатинита (+2) калия  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

Для восстановления платины до степени окисления +2 берут мягкие восстановители, взятые в стехиометрическом количестве во избежание выпадения платиновой черни. Этот эксперимент проведем двумя способами – используя в качестве восстановителя сернистый газ  $\text{SO}_2$  и солянокислый гидразин  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ .



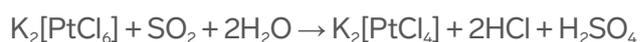
**Рис. 6.** Образование  $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$



**Рис. 7.** Синтез  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

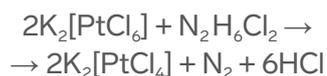
**1 способ.** Сначала необходимо получить насыщенный раствор сернистого газа. Это позволит добавлять  $\text{SO}_2$  небольшими порциями, чтобы предотвратить восстановление платины до степени окисления 0. Для этого понадобится прибор, состоящий из колбы Вюрца и капельной воронки. В колбу Вюрца поместите сульфит натрия, в капельную воронку – концентрированную серную кислоту. Приоткройте кран воронки и медленно прикапывайте серную кислоту к сульфиту натрия. Выделяющийся газ через трубку пропускайте в колбу с дистиллированной водой 20-30 минут.

Для синтеза тетрахлороплатинита калия суспендируйте гексахлороплатинат калия в воде. Полученную суспензию нагрейте на водяной бане до 80-90°C и приливайте небольшими порциями насыщенный раствор сернистого газа до полного исчезновения осадка. Добавлять следующую порцию следует после исчезновения запаха сернистого газа от предыдущей порции. Раствор приобретает красную окраску. После этого раствор охладите, отфильтруйте непрореагировавший гексахлороплатинат калия. Упарьте фильтрат до выпадения тетрахлороплатинита калия, и отфильтруйте его.



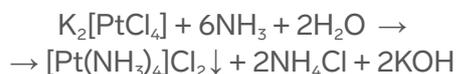
**2 способ.** Соли гидразина чаще использовать для восстановления, чем раствор сернистого газа, так как их удобно взвешивать и вводить в реакцию в стехиометрических количествах. Для этого опыта гексахлороплатинат калия также суспендируйте в воде, и добавьте к суспензии небольшими порциями хлорид гидразина  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . При этом происходит выделение газа азота. Раствор окрашивается в интенсивно красный цвет. По окончании реакции доведите раствор до кипения, охладите, отфильтруйте непрореагировавший гексахлороплатинат калия и образовавшуюся платиновую чернь. Полученный фильтрат

упарьте и выделите красные кристаллы тетрахлороплатинита калия.



**Опыт 6.** Получение хлорида 1-го основания Рейзе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Тетрахлороплатинит калия растворите в воде, нагрейте раствор на водяной бане, и постепенно добавляйте к нему концентрированный раствор аммиака. Сначала выпадает небольшое количество зеленого осадка (образуется зеленая соль Магнуса), но при дальнейшем кипячении раствор обесцвечивается (рис. 8). Раствор кипятят около часа, охлаждают и отделяют выпавшие игольчатые бесцветные кристаллы.



**Опыт 7.** Получение зеленой соли Магнуса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

К раствору хлорида 1-го основания Рейзе добавьте стехиометрическое количество раствора тетрахлороплатинита калия.



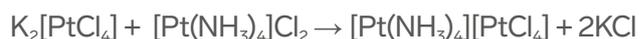
**Рис. 8.** Кристаллизация  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$



**Рис. 9.** Осадок соли Магнуса

Выпадает темно-зеленый осадок (рис. 9). Размер катиона в данной соли соответствует размеру аниона, это объясняет низкую растворимость соли Магнуса в воде.

При смешении бесцветного и красного комплексов образуется зеленая соль. Такое резкое изменение окраски вызвано тем, что в кристаллической структуре анионы и катионы расположены вдоль одной линии. Возникает слабое взаимодействие между d-орбиталями соседних атомов платины, которое приводит к переносу заряда между катионом и анионом, тем самым вызывая яркую окраску комплекса.



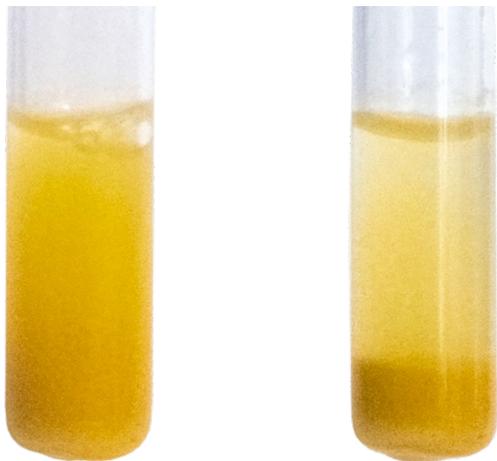
**Опыт 8.** Получение цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$

К раствору  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  добавьте насыщенный раствор иодида калия. Раствор приобретает темно-коричневую окраску. После этого по каплям добавляйте концентрированный раствор аммиака до окончания выпадения осадка. Выпадает ярко-желтый осадок, раствор становится бесцветным (рис. 10).

При введении аммиака в комплекс получается именно цис-изомер из-за эффекта транс-влияния, который был обнаружен И. Черняевым на примере диамминдихлорплатины (II). Транс-влияние – явление, при котором лиганд, находящийся в транс-положении к уходящей группе, влияет на скорость реакции обмена лигандами. Ряд транс-влияния лигандов определен эмпирически, и иод обладает большим транс-влиянием, чем аммиак.

**Опыт 9.** Синтез «платиновой сини»

Растворите твердый  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в насыщенном растворе ацетамида. При нагревании этой смеси выпадает аморфный осадок. Отделите



**Рис. 10.** Выпадение  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$

его с помощью центрифугирования, промойте небольшим количеством воды. Полученный продукт имеет темно-синюю окраску (рис. 11).

**Опыт 10.** Получение  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$

В концентрированный раствор  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  влейте холодный насыщенный раствор KCN. Выпадает белый осадок  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для получения бариевой соли растворите калиевую соль в воде и смешайте с концентрированным раствором  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает желто-зеленый осадок (рис. 12). Кристаллы обладают плохой растворимостью в воде и ярко выраженным плеохроизмом.



**Рис. 11.** Получение «платиновой сини»

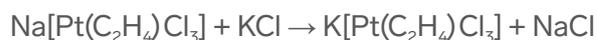
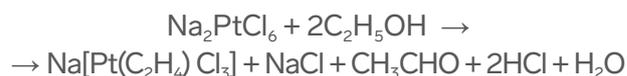


**Рис. 12.** Осадок  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$



**Рис. 13.** Соль Цейзе

**Опыт 11.** Получение трихлорэтиленплатината (+2) калия (соли Цейзе)

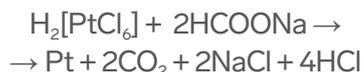


В колбу поместите 1 грамм обезвоженного гексахлороплатината натрия и 10 мл этилового спирта и нагревайте в течение 6-8 часов на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Охладите раствор, отфильтруйте выделившийся хлорид натрия, к фильтрату добавьте небольшой объем водного раствора хлорида калия для осаждения остатков гексахлороплатината. Упарьте раствор до начала кристаллизации. При охлаждении выпадают кристаллы желтого цвета (рис. 13).

Степень окисления платины в этом комплексе равна +2. Алкен в составе комплекса чувствителен к атаке нуклеофила. Эта реакция лежит в основе Вакер-процесса, используемого для превращения этена в этаналь.

**Опыт 12.** Получение платиновой черни (рис. 14)

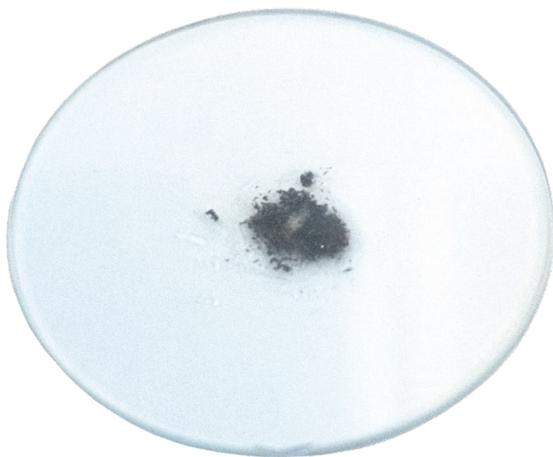
К раствору платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  при нагревании медленно добавьте насыщенный раствор формиата натрия  $\text{HCOONa}$ . Выделившийся чёрный осадок сразу же (чтобы избежать образования «платинового зеркала») отфильтруйте и высушите.

**Опыт 13.** Получение платинового зеркала.

К раствору платинохлористоводородной кислоты добавьте этиловый спирт, затем смесь кипятите до образования «платинового зеркала» на стенках сосуда (рис. 15).

**Опыт 14.** Растворение платинового зеркала в царской водке

В стеклянный стакан с «платиновым зеркалом» на стенках внесите три объёма концентрированной соляной кислоты и один объём концентрированной азотной кислоты. Со

**Рис. 14.** Получение платиновой черни

временем становится заметным пожелтение раствора и растворение налёта платины на стенках стакана (рис. 16). При нагревании скорость реакции увеличивается.

**Опыт 15.** Каталитическое окисление природного газа.

Металлическая платина является эффективным катализатором различных процессов, например, окисления алканов. Зажгите горелку и внесите

**Рис. 15.** Платиновое зеркало

в пламя платиновую проволоку. Проволока раскалится и будет испускать желто-красное свечение (рис. 17). Погасите горелку. Проволока перестает светиться. Сразу после этого откройте ток газа, но не зажигайте горелку. Сначала проволока накаляется, потом вспыхивает пламя — на поверхности платины происходит каталитическое окисление углеводородов кислородом воздуха. Выделившаяся при этом энергия вызвала разогрев проволоки и воспламенение газа.



**Рис. 16. Растворение платинового зеркала в царской водке**

**Опыт 16.** Каталитическое окисление аммиака

На дно плоскодонной колбы поместите фильтровальную бумагу, смоченную концентрированным раствором аммиака. Расположите колбу горлышком вниз, при этом фильтровальная бумага должна прилипнуть ко дну колбы. Разогрейте платиновую проволоку в пламени горелки и внесите её в колбу с аммиаком. Проволока начинает светиться, а стенки колбы запотевают (рис. 18). Происходит окисление аммиака кислородом воздуха на поверхности платины, и на стенках конденсируется один из продуктов реакции – вода.

**Опыт 17.** Синтез цис,цис,транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>].

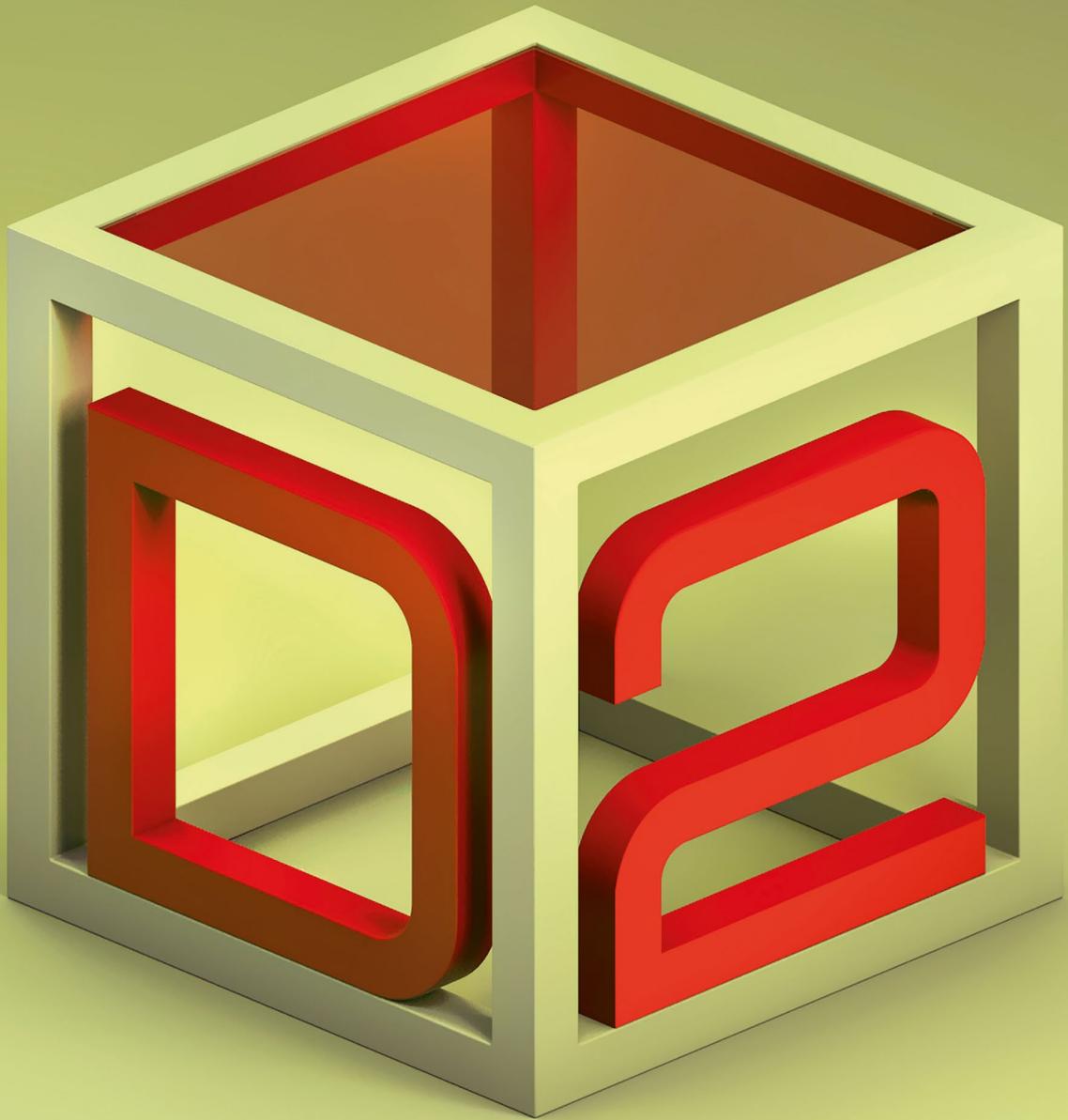
Цисплатин массой 1 г поместите в избыток 30%-ного водного раствора пероксида и нагревайте при 75°C в течение 3 ч. Затем упарьте раствор на вакуумном испарителе и охладите до 3°C. Выделившиеся желтые кристаллы отфильтруйте, промойте водой, поместите в минимальное количество кипящей воды и охладите раствор с кристаллами до 3°C. Промойте этанолом, диэтиловым эфиром, высушите в вакууме.



**Рис. 17. Каталитическое окисление природного газа**



**Рис. 18. Каталитическое окисление аммиака**



# Спектрофотометрическое определение фосфора в соке

## Колмаков Илья Геннадьевич

студент Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова  
преподаватель X химической образовательной программы

## Сибирцев Александр Михайлович

студент Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова  
преподаватель X химической образовательной программы

### Спектрофотометрическое определение фосфора в соке

Контроль качества продуктов питания – обязанность производителя, пренебрежительное отношение к которой может привести к серьезным последствиям. Так, нитрит калия, который является пищевой добавкой E249, в больших количествах может вызывать онкологические заболевания и кислородное голодание, поэтому его использование в продуктах детского питания запрещено. А вот глутамат натрия или E621 бесосновательно считают опасным, хотя его единственная опасность в придании практически любому продукту мясного вкуса.

### Фосфор

В продуктах питания фосфор содержится в ДНК и РНК, молекулах АТФ, (они являются главным источником энергии в организме человека), фосфолипидах (они образуют клеточную мембрану), различных ферментах. Костная ткань состоит из гидроксилатапата кальция (рис. 1). Суточная норма потребления фосфора составляет 1-2 г, при нормальном питании его дефицита не наблюдается, однако, важно в каком виде и соотношении с другими микроэлементами фосфор попадает в организм

человека. Недобросовестные производители часто добавляют такие фосфорсодержащие пищевые добавки, как E338 (ортофосфорная кислота), E340 (ортофосфаты калия), E341 (ортофосфаты кальция) и так далее. При большом избытке фосфатов и недостатке кальция в организме человека снижается плотность костной ткани и быстрее портятся зубы. Поэтому необходимо проводить контроль количественного содержания фосфора в продуктах питания, при сопоставлении этих данных с данным о содержании фосфора в исходном сырье с учетом производственного процесса можно сделать вывод о добавлении соединений фосфора.

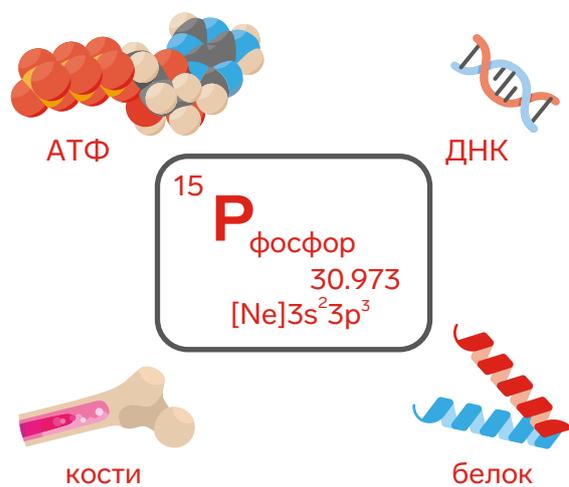


Рис. 1. Фосфор и его роль в организме

### Определение фосфора

Прежде чем определять фосфор, необходимо провести надлежащую пробоподготовку, чтобы полностью разрушить органические вещества, способные повлиять на анализ. Для этого тигель промывают горячей водой, кипятят его 10 минут в царской водке, затем промывают водопроводной водой и несколько раз ополаскивают дистиллированной водой. Очищенный тигель ставят в сушильный шкаф, после чего прокаливают его в муфельной печи при температуре 400-500°C в течение 1 часа. Далее пробу сока массой 25 г вносят в подготовленный тигель и упаривают досуха на водяной бане при температуре 100-120°C до испарения влаги, не допуская сильного кипения или разбрызгивания содержимого. Тигель с остатком переносят щипцами в муфельную печь и проводят озоление при 500°C до тех пор, пока зола в тигле не приобретёт белый или серый цвет. Зола растворяют в 2-3 мл соляной кислоты, переносят в мерную колбу ёмкостью 100,0 мл, доводят объём водой до метки и перемешивают. Стадии пробоподготовки показаны на рис. 2.

Схема определения фосфора изображена на рис. 3. Сначала фосфор извлекают из органических веществ, затем переводят в кислоту, далее добавляют гептамолибдат аммония, связывая фосфор, и в конце получают окрашенное соединение, с которым удобно работать на спектрофотометре.

#### Реагенты

Стандартный раствор фосфора 0,1 мг/мл.

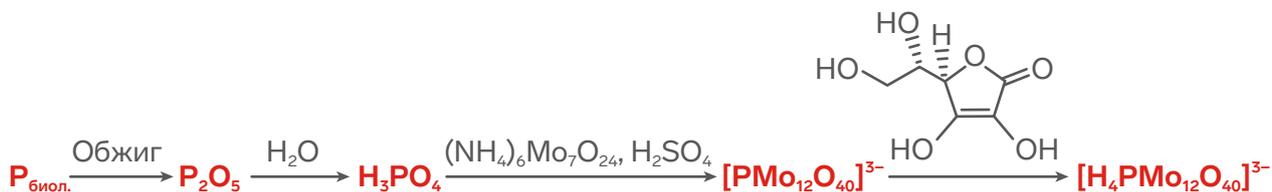
Гептамолибдат аммония,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 2 г растворяют в 100 мл воды.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Аскорбиновая кислота,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 5 мг/мл раствор.



**Рис. 2.** Тигель с пробой после упаривания воды (сверху), озоления (по центру) и добавления соляной кислоты (снизу)



**Рис. 3. Схема определения фосфора в соке.**

*Выполнение определения*

В пять мерных колб ёмкостью 100,0 мл вводят стандартный раствор фосфора с содержанием 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг соответственно, доводят объём водой примерно до половины. Далее в колбы последовательно вносят 20 мл



**Рис. 4. Мерная колба с раствором молибденовой сини для построения градуировочного графика**



**Рис. 5. Кювета с раствором молибденовой сини**

раствора серной кислоты, 5 мл раствора гептамолибдата аммония и 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, доводят объём водой до метки. Растворы фотометрируют через 15-20 минут после приготовления и строят градуировочный график. Мерная колба с 0,3 мг фосфора изображена на рис. 4.

Для определения фосфора в соке с аликвотой раствора минерализованной пробы проводят такие же операции и в той же последовательности. Аликвота рассчитывается

**Таблица 1. Построение градуировочного графика для пробы апельсинового сока**

<i>m</i> , мг	A-1	A-2	A-3	A
0,1	0,137	0,135	0,136	0,136
0,2	0,272	0,273	0,272	0,272
0,3	0,413	0,414	0,413	0,413
0,4	0,543	0,542	0,542	0,542
0,5	0,684	0,685	0,685	0,685

исходя из предполагаемого содержания фосфора в соке так, чтобы измеренная плотность находилась в заданном диапазоне содержаний 0,1-0,5 мг.

Измеряют оптическую плотность градуировочных растворов и раствора пробы на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 720$  нм в кюветах рабочей длины 1 см. В качестве раствора сравнения используют воду. Оптическая плотность анализируемых растворов стабильна в течение 3 часов. Кювета с анализируемым раствором изображена на рис. 5.

#### Обработка результатов

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массовой концентрации фосфора в градуировочных растворах (см. табл. 1). По градуировочному

графику (см. рис. 6) находят значение массовой концентрации фосфора в растворе пробы, соответствующее измеренной оптической плотности раствора пробы (см. табл. 2).

По полученным данным построили градуировочный график и вывели уравнение регрессии  $y = 1,3673x - 0,0005$ . Уравнение регрессии линейное, поскольку выполняется основной закон светопоглощения, то есть закон Бугера-Ламберта-Бера:  $A = \epsilon lc$ , а концентрация  $c$ , в свою очередь, пропорциональна массе аналита, поэтому  $A \sim m$ .

Таким образом, содержание фосфора в соке составило:

Апельсиновый:  $7,655 \pm 0,001$  мг на 100 г сока  
 Вишневый:  $1,12 \pm 0,02$  мг на 100 г сока  
 Яблочно-персиковый:  $6,930 \pm 0,002$  мг на 100 г сока

**Таблица 2. Определение фосфора в пробе апельсинового сока**

<i>V</i> , мл	A-1	A-1	A-1	A-1	<i>m</i> , мг	<i>c</i> , мг/мл
4	0,11	0,111	0,112	0,1	0,081	–
6	0,154	0,155	0,155	0,155	0,113	0,0189
10	0,264	0,265	0,264	0,264	0,194	0,0194

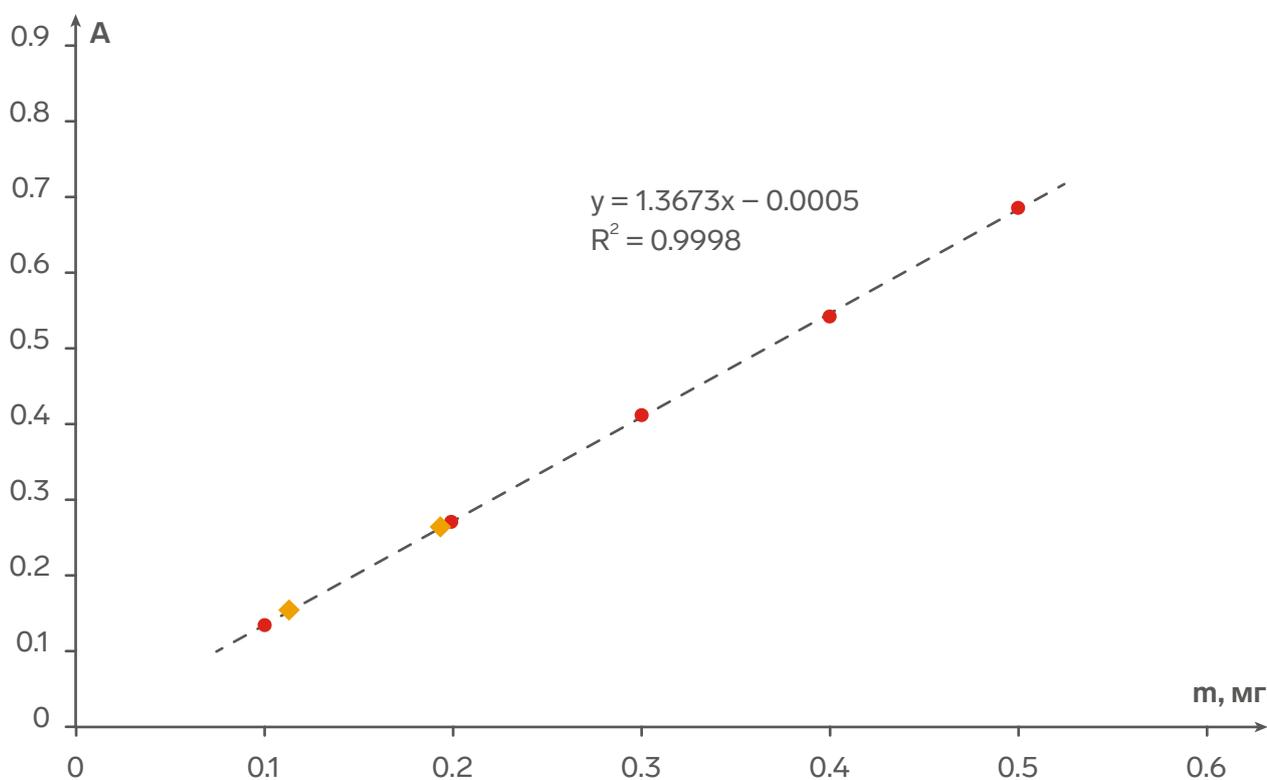
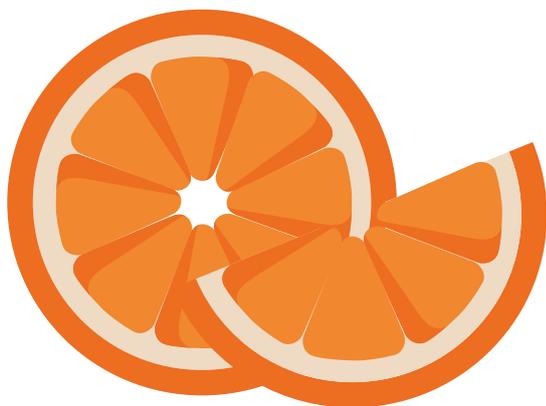


Рис. 6. Построение градуировочного графика при определении фосфора в апельсиновом соке

### Заключение

В рамках практико-ориентированной задачи на химической образовательной программе в ОЦ «Сириус» было определено содержание фосфора в трех образцах сока. В ходе работы участники приобрели навыки работы по аналитической химии и освоили базовые приемы статистической обработки эксперимента.



### Вопросы

Зачем при определении фосфора после гептамолибдата аммония добавляют аскорбиновую кислоту?

Почему необходимо, чтобы значения оптической плотности анализируемого раствора содержались в рамках построенного градуировочного графика? Стоит ли ожидать отклонения зависимости оптической плотности раствора от концентрации? почему?

После обжига пробу растворяют в разбавленной соляной кислоте. Можно ли использовать для этого дистиллированную воду?

Какие качественные реакции можно использовать для обнаружения фосфора в растворе?

Сириус для меня — любимое место  
работы в апреле и августе

Ерёмин Вадим, Москва

Сириус — это любовь с первого дня  
и на долгие годы 

Михайлова Диана, Саратов





# Препараты золота и платины в декорировании керамических изделий

## Семенова Елизавета Дмитриевна

Преподаватель МГХПА им. С. Г. Строганова  
художник-керамист, член Московского Союза Художников

Препараты золота и платины, называемые препаратами благородных металлов (далее ПБМ), применяют на производстве и в частной практике художники для декорирования керамических изделий, создания неповторимых и уникальных изображений и узоров на фарфоре, фаянсе, вручную расписывая каждое изделие кистью или пером. А на производстве процесс украшения тиражных изделий, посуды, сувениров автоматизируется, но и также сохраняется практика ручной росписи.

Ранние исследования золота и платины, проведенные рядом выдающихся европейских химиков в начале XVIII столетия, были практически современниками изобретения европейского рецепта фарфора и специальных надглазурных красок для его декорирования. До этого времени фарфоровые изделия производились только в Китае и Японии и рецепт фарфоровой массы в Европе был неизвестен. В 1709 году немецкому алхимику Иоганну Фридриху Бёттгеру в поисках «искусственного золота» удалось найти уникальный рецепт фарфора на базе лаборатории, организованной ученым минералогом Эренфридом фон Чирнхаузом.

Примерно к 1720 году Бёттгер разработал ряд цветных надглазурных красок, а также наиболее экспериментировал с нанесением, как золота, так и серебра на фарфор. Однако серебряное покрытие со временем чернеет и его внешний вид изменяется. Этого недостатка лишена платина, цвет которой сходен

с серебром. Первые успешные исследования платины проводились в Берлинской академии, и в 1757 году в своем отчете А. Маргграф (Andreas Siegfried Marggraf) среди прочих выводов установил, что платину можно растворить в «царской водке» (aqua regia), а нашатырный спирт осаждает из этого раствора желто-оранжевые кристаллы, при нагревании превращающиеся в металл. Далее порошок смешивали с флюсом и наносили кистью на поверхность фарфора. Матовый металлический серебристый блеск проявлялся только после обжига, а затем поверхность полировали агатовым камнем, морским песком и другими способами.

Платина впервые была использована в росписи фарфора на Королевском берлинском фарфоровом заводе принадлежащем Фридриху Великому. Известна выпущенная этим предприятием статуэтка Кастора, датированная примерно 1785 годом (рис. 1). Из Берлина рецептура распространялась по другим европейским предприятиям (рис. 2). Уже в 1789–1790 годах позолотчики Севра начали использовать платину вместо серебра, благодаря химикам фабрики, обнаружившим, что белый мышьяк можно использовать в качестве флюса для снижения температуры плавления, а также добавлять к платине небольшое количество золота.

В XIX веке были получены новые препараты золота, платины и серебра для декорирова-

ния фарфоровых изделий. Наиболее удачной оказалась разработка состава «жидкого золота», или глянцевого золота (Glanzgold), промышленное производство которого началось в 1880-е. Для его получения раствор хлорного золота смешивают с горячим лиственничным скипидаром, обычно называемым серным бальзамом. При этом образуется резинат золота. Это вещество растворяют в смеси нитробензола, хлороформа и эфира, содержащих добавку резинатов родия или иридия, которые повышают температуру плавления золота и способствуют тем самым образованию сплошного блестящего металлического покрытия. Эту рецептуру стали применять и для приготовления препарата жидкой платины.

Приведем некоторые методики:

1) 1 г  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$  растворяют в 3,5 мл 95% процентного спирта, смешивают с 25 мл 10% процентного раствора скипидара в лаван-

довом масле; полученную смесь нагревают при перемешивании до  $100^\circ C$  для удаления спирта, гидратной воды и основного количества соляной кислоты. К горячей смеси добавляют розмариновое масло до получения правильной консистенции и нагревают еще раз до примерно  $130^\circ C$

2) 1 г  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$  смешивают с небольшим количеством чистого спирта и медленно при перемешивании вносят 6 мл лавандового масла. Смесь энергично нагревают для удаления части лавандового масла и  $HCl$ , затем добавляют бургундскую смолу (полученную плавлением, фильтрацией и упариванием еловой живицы) до необходимой консистенции.

В керамической лаборатории Образовательного центра Сириус, организованной в рамках химической смены, мы протестировали препарат платины кистевой 9%, S-3301-09 и препарат золота кистевой 12%, S-3300-12.



Рис. 1. Фарфоровая статуэтка Кастора, надглазурная краска, платина, Королевская мануфактура, Берлин, 1785-1790 гг



Рис. 2. Фарфоровая ваза, из коллекции Елизаветы II декорирована препаратами благородных металлов, Севр, 1790-1792гг



Рис. 3. Препарат платины

По внешнему виду препараты жидкого золота и платины практически идентичны - темно-коричневые жидкости, похожие на аптечный раствор иода, но более густые и тягучие, со специфическим запахом, содержащие 6–12 % резината платины и небольшое количество резината родия. Хранят такие препараты в плотно закрытой стеклянной таре темного цвета, в прохладном, сухом помещении, при длительном хранении препараты загустевают, чтобы вернуть в рабочее состояние их разбавляют специальными составами, например, разбавителем V 39, S-3029.

Нанесение препарата регламентируется следующими правилами: поверхность фарфора должна быть обезжиренной, сухой и чистой, следует покрывать поверхность беличьей кистью ровным и тонким слоем, обеспечивать минимальное количество пыли при нанесении и при сушке – в естественных условиях нанесенные на поверхность изделия препараты высыхают за 10-20 минут.

Для закрепления золота и платины на фарфоровой поверхности мы провели обжиг в лабораторной муфельной печи на 800°C. Цвет платины после обжига на поверхности глазурированного фарфора варьируется от серебристо-белого до стального серого.

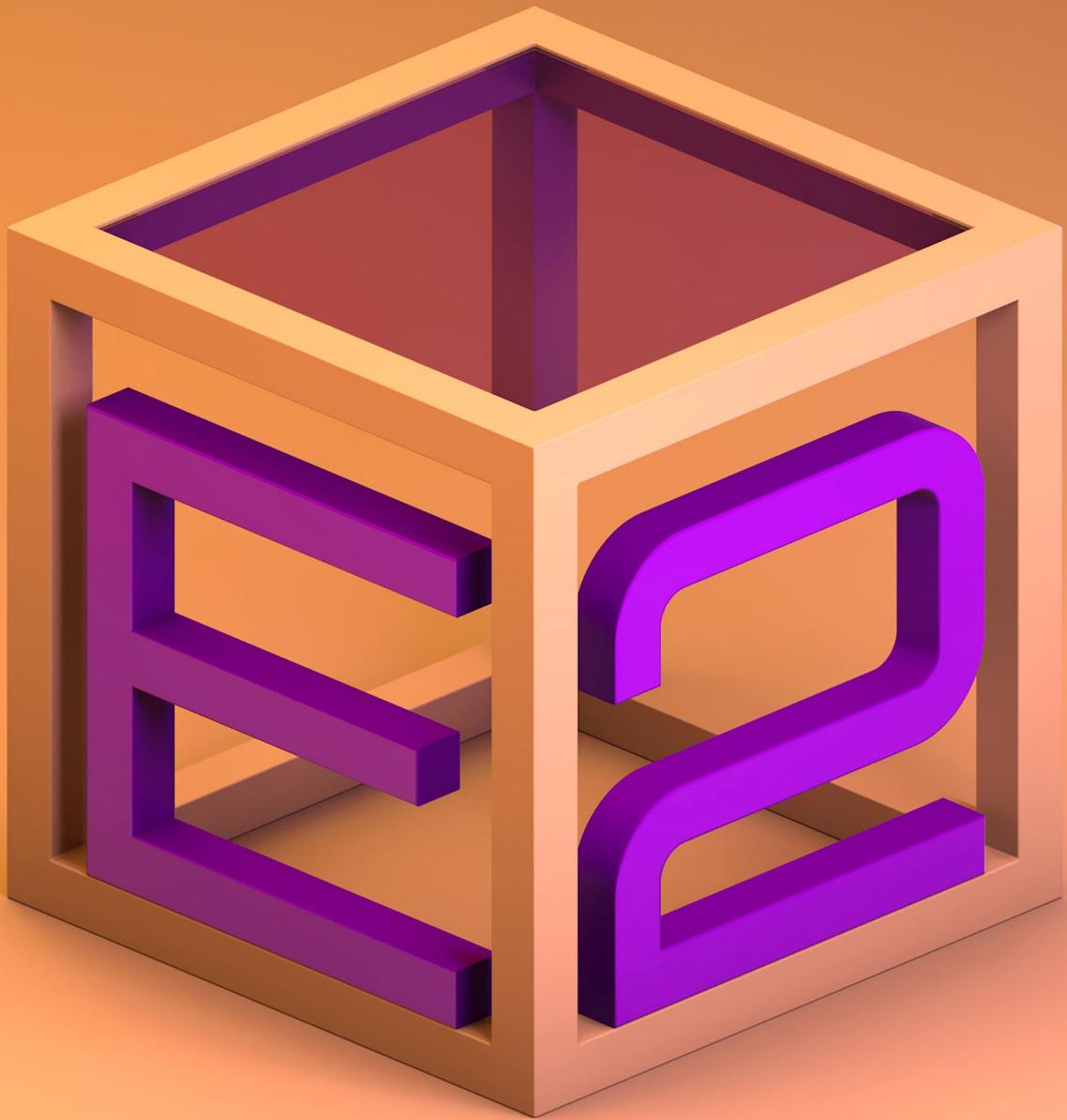
Режимы обжига ПБМ зависят от материала изделия, для фаянса 760 — 780°C, для фар-

фора 790 — 830°C. В обжиге при нагревании до 400°C органические соединения сгорают превращаясь в CO<sub>2</sub>, а золото и платина восстанавливаются до металла, затем частицы металла закрепляются на поверхности изделия. После обжига изделий с нанесенным на них препаратом металла получается зеркально-блестящая пленка толщиной от 0,05 до 0,1 мкм, устойчивая к истиранию.

Помимо глянца платины и глянца гольда художники и технологи используют пудровые или порошковые препараты. Они представляют собой тонкодисперсные порошки благородных металлов, после обжига дающие не глянцевую, а матовую поверхность. Толщина покрытия при использовании порошковых препаратов составляет 0,3 - 1,0 мкм. Покрытие из порошкового золота часто дополнительно обрабатывают в технике цировки. Она заключается в нанесении рисунка по матовому золотому покрытию агатовым карандашом, который дает эффект глянцевого узора на матовом фоне. Для цировки препараты платины не используются ввиду твердости покрытия.

На основе порошковых или глянцевых препаратов изготавливают густые пасты. Они используются для прямой печати на керамическую плитку.





# Платина на почтовых марках – свойства, добыча и применение

## Ерёмин Вадим Владимирович

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

Платина (рис. 1) – один из самых тяжелых и редких металлов – известна миру с 16-го века. Она была открыта в Южной Америке испанскими завоевателями, которые обнаружили металл, внешне очень похожий на серебро (по-испански plata) и назвали его “platina”, что означает «серебришко». Объясняется это слегка пренебрежительное название тем, что платина в силу своей тугоплавкости долгое время не находила применения. Ценность платины возросла, когда ювелиры обнаружили, что платина хорошо сплавляется с золотом и можно подмешивать сравнительно дешевый металл к золотым изделиям.

Химики начали изучать платину с середины 18-го века и признали ее новым элементом. Благодаря химической стойкости платины из нее стали изготавливать химическую посуду – тигли, реторты, в которых можно было хранить агрессивные жидкости. Затем было обнаружено, что платина, особенно в мелкодисперсном состоянии, ускоряет многие химические реакции. Немецкий химик И.В. Дёберейнер (рис. 2), которого мы хорошо знаем как предшественника Д.И. Менделеева по изучению периодических свойств элементов, обнаружил, что смесь водорода с кислородом в присутствии платиновой черни самовозгорается. На основе этой реакции Дёберейнер сконструировал «водородное огниво» – прибор, который в течение многих лет применяли для получения огня до изобретения спичек. Дёберейнер также заметил, что платина в этой реакции не расходуется не видоизменяется, тем самым фактически открыв явление катализа.

Платина находится в природе в самородном состоянии (рис. 3). В свое время наибольшее количество платины производила Россия: с 1824 по 1922 года только на Урале было добыто около 250 тонн. Именно здесь добывались невероятные по своей величине самородки: на одном из месторождений старатели нашли самый крупный (почти 8 кг) из известных самородков платины, который затем назвали «Уральским гигантом», сейчас он хранится в Алмазном фонде России. Значительные количества платины добывала также Колумбия (рис. 4, 5).



Рис. 1. Испания, 2019. Международный год периодической таблицы



Рис. 2. ГДР, 1980. И.В.Дёберейнер и его «водородное огниво»

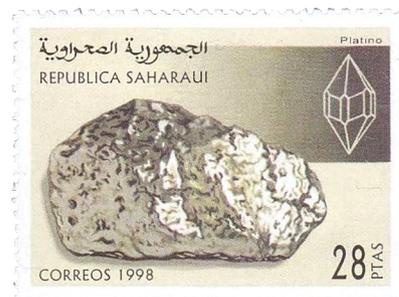


Рис. 3. Западная Сахара, 1998. Марка из серии «Минералы»



Рис. 4. Колумбия, 1932. Платиновые рудники

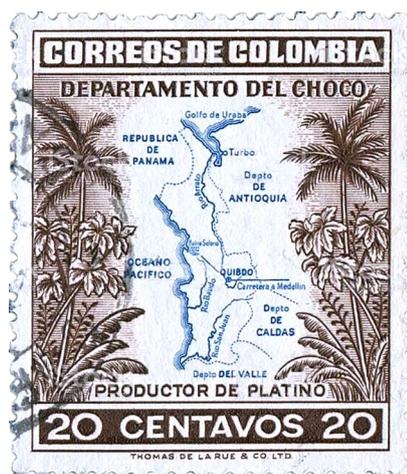


Рис. 5. Колумбия, 1956. Производство платины



Рис. 7. Венгрия, 1976. Эталон метра (слева), эталон килограмма (справа)

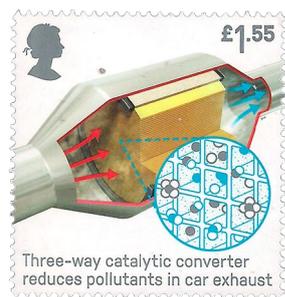


Рис. 8. Великобритания, 2019. Трехходовой каталитический конвертер выхлопных газов

В настоящее время наибольшее число месторождений платины находится в Южной Африке (рис. 6), затем идут Россия и США. В нашей стране месторождения платины имеются в Хабаровском крае и на Кольском полуострове, тогда как на Урале они почти исчерпаны. Мировое производство платины составляет около 200 т в год.

Платина имеет множество применений, которые нашли свое отражение и в филателии (рис. 6). Долгое время платина служила основой метрической системы – из ее сплавов были сделаны эталоны метра и килограмма (рис. 7). Эталон метра был изготовлен в 1889 году из сплава, содержащего 90% платины и 10% иридия, и прослужил людям до 1960 года, когда был заменен на другой стандарт, связанный с длиной волны света. В настоящее время эталон метра привязан к фундаментальной мировой постоянной – скорости света. Эталон килограмма, изготовленный в 1889 году из такого же сплава, прослужил дольше – вплоть до 2019 года. Теперь стандарт массы определяется с помощью другой мировой константы – постоянной Планка.

В настоящее время основные области применения платины – автомобильная и ювелирная промышленность. Платина – важный компонент автомобильных катализаторов (рис. 8), которые способствуют полному окислению автомобильного топлива до углекислого газа и восстановлению оксидов азота в выхлопных газах до азота.

Очень много платины идет на ювелирные украшения. В 1971 году в СССР вышла серия марок «Сокровища Алмазного фонда», на которой изображены уникальные ювелирные изделия, два из которых содержат платину (рис. 9, 10). Брошь «Роза» (рис. 9) – современное изделие, она была создана в 1970 году к 100-летию юбилею Ленина, по мотивам украшения, принадлежащего последней российской императрице Александре Федоровне. В изящной платиновой обра-

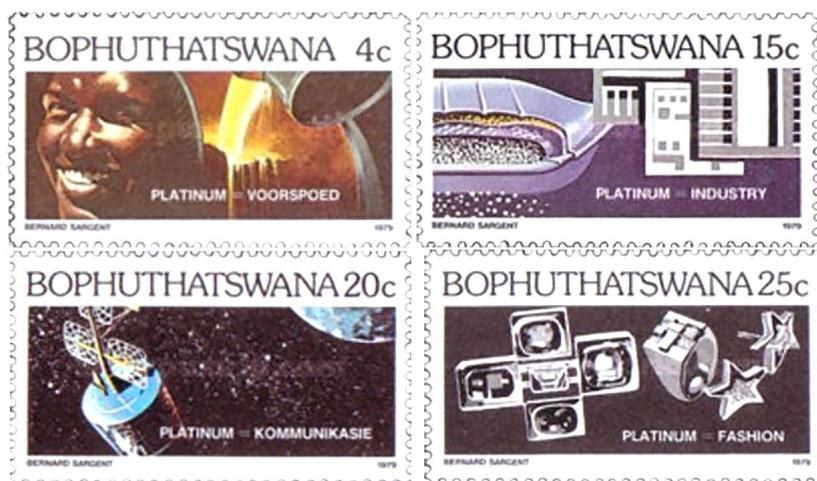


Рис. 6. Бопутатсвана (ЮАР), 1979. Серия «Платиновая промышленность»

ве закреплены 1466 мелких бриллиантов, общая масса розы составляет 220 г.

Платина использовалась для изготовления не только украшений, но и орденов. Высший военный орден нашей страны – орден «Победа» (рис. 11, 12) – был учрежден в 1943 г. Он предназначался военачальникам, добившимся выдающихся успехов в сражениях. За всю историю ордена им было награждено всего 17 человек, трое из них – дважды. Первым кавалером ордена стал Маршал Жуков. Орден «Победа» изготовлен из платины (47 г) и представляет собой пятиконечную рубиновую звезду, окаймленную бриллиантами. Орден имеет огромную ценность – не только ювелирную, но и историческую. Все ордена, врученные советским военачальникам, хранятся в нашей стране.

Завершая краткий обзор, отметим, что ценные свойства платины нашли отражение в русском языке. С ней связан распространенный эпитет: платиновыми бывают блондинки, альбомы, юбилеи. Самым известным в истории стал платиновый юбилей королевы Великобритании Елизаветы II – в 2022 году исполнилось 70 лет со дня ее вхождения на трон. Это событие очень широко освещалось мире, в первую очередь, в странах Британского содружества, а количество марок, посвященных ему, исчисляется сотнями (рис. 13).

Вопросы.

1. Чем отличается платиновая чернь от губчатой платины? Как получают платиновую чернь?
2. Эталон килограмма имел форму прямого цилиндра диаметром и высотой 3.9 см. Найдите плотность сплава, из которого был сделан эталон.
3. Почему каталитический конвертер называется трехходовым? Какие химические реакции в нем происходят?



Рис. 9. СССР, 1970. Брошь «Роза»



Рис. 10. СССР, 1970. Кулон с аметистом

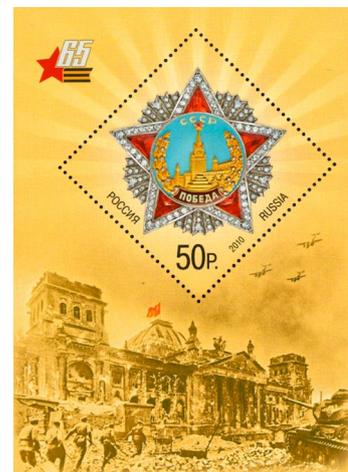


Рис. 11. Россия, 2010. 65 лет Победы в Великой Отечественной войне



Рис. 12. СССР, 1948. Орден «Победа»



Рис. 13. Великобритания, 2022. Платиновый юбилей Елизаветы II

# Ответы и решения

## Ответы к задачам из статьи В.В. Ерёмкина Успехи России на международных химических олимпиадах

### Задача МХО-2022 №3.

- 3.1.  $Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{36}^{12+}$  или  $Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{60}^{12-}$ .
- 3.2.  $Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24}$ .
- 3.3.  $1860 \text{ м}^2$ .
- 3.4.  $R = 0.376$ .  $V_p = 0.360 \text{ см}^3$ .
- 3.5. **I** – (b), **II** – (d).
- 3.6.  $Zn(C_4H_5N_2)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow ZnCO_3 + 2C_4H_6N_2$ .

### Задача Менделеевской олимпиады.

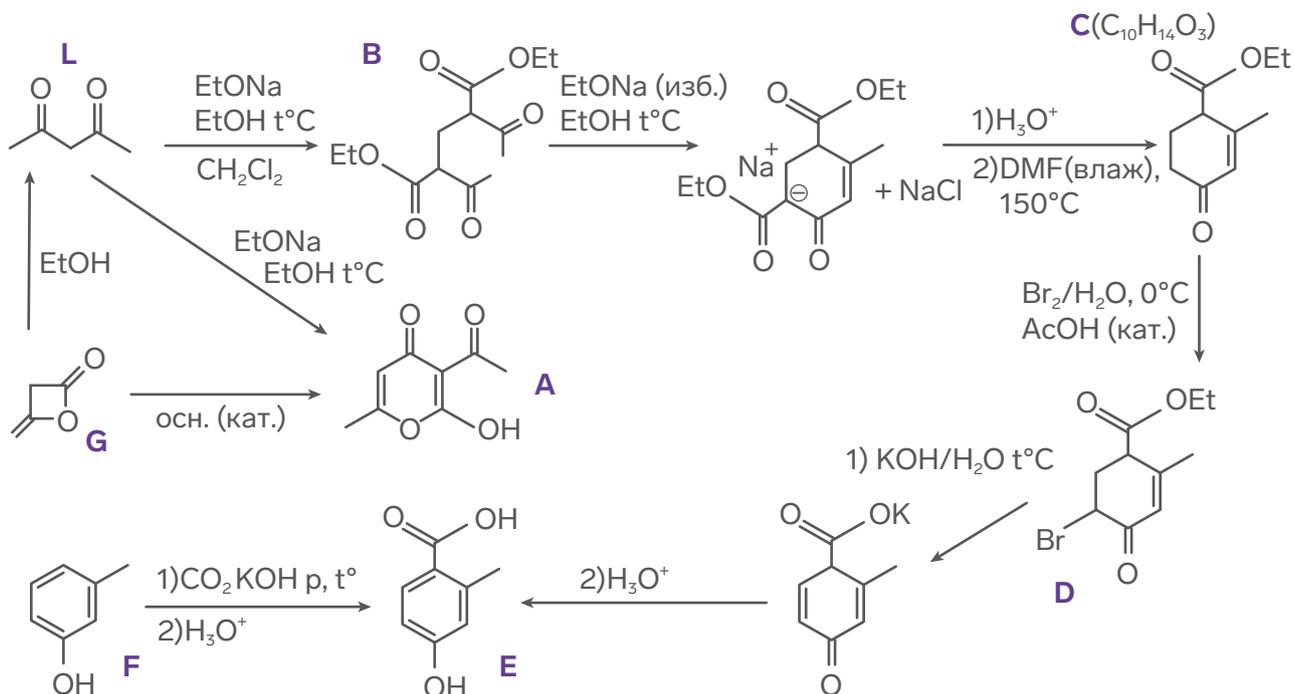
1.  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$
2. **A** –  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ .
3.  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O = Fe + 2CO_2 + 2H_2O$ .
4. 50%  $H_2O$ , 25%  $CO_2$ , 25%  $CO$ .
5.  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O = FeO + CO + CO_2 + 2H_2O$ .
6.  $6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$ .

### Задача МХО-2022 №4.

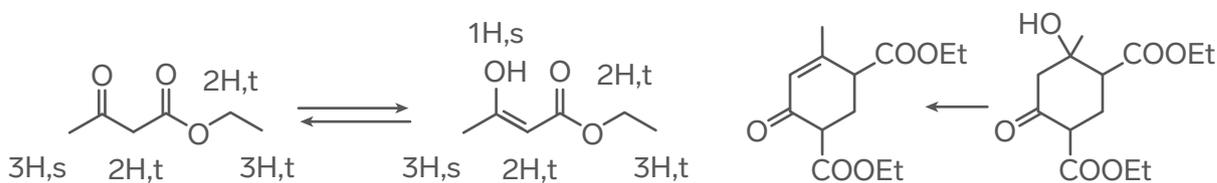
- 4.1. а)  $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$ . б)  $Li \rightarrow Li^+ + e^-$
- 4.2.  $m(\text{катод}) / m(\text{анод}) = 2.3$ .
- 4.3. 306 ч.
- 4.4.  $(2n-2)Li + Li_2S_n \rightarrow nLi_2S$ .
- 4.5.  $[Li_2S_6(II)] / [Li_2S_6(I)] = 0.492$ .
- 4.6.  $K = 1.59 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.7.  $[Li_2S_6] > [LiS_6^-] > [LiS_3 \bullet] > [S_6^{2-}]$ .
- 4.8.  $E^\circ(Li^+/Li)_{DMCO} = -3.016 \text{ В}$ .
- 4.9.  $m(Li_2S) = 1.38 \text{ мг}$ .

## Решения задач преподавателей

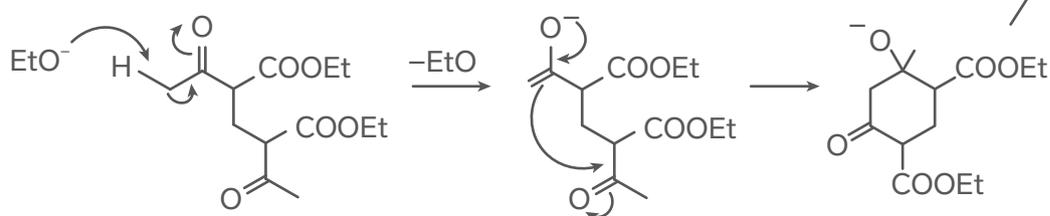
### Задача №1 Занимательная ошибка (автор - А.А. Морозов)



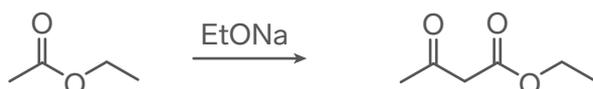
Таутомерные формы ацетоуксусного эфира:



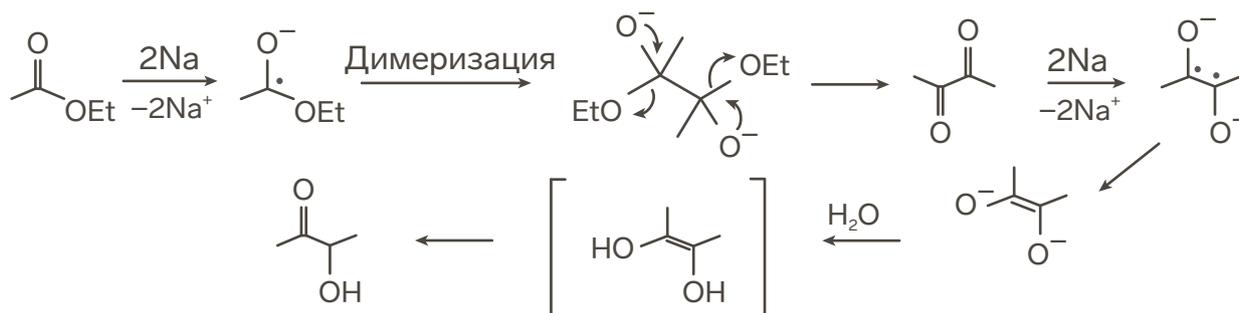
Механизм циклизации **B**:



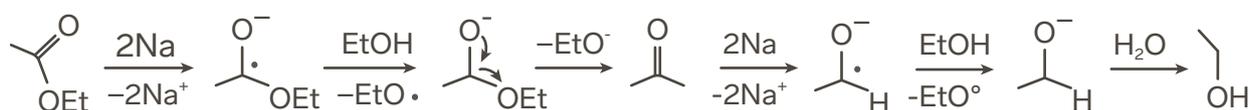
2) Получение ацетоуксусного эфира конденсацией Кляйзена:



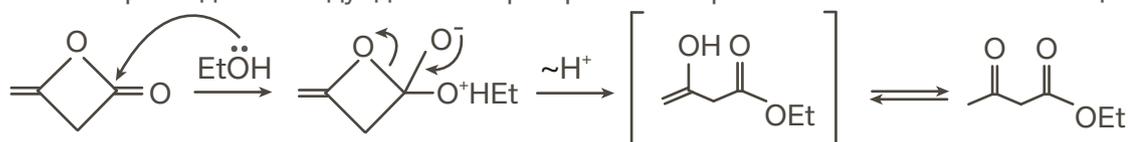
Натрий активно реагирует со спиртом, присутствующим в растворе сложного эфира с образованием алкоксид-ионов. Далее образовавшийся этилат, как основание катализирует конденсацию. Конкурирующей реакцией в данном случае может быть образование ацилоина, когда натрий будет выступать одноэлектронным восстановителем:



Также образующийся анион-радикал может дальше участвовать в восстановлении по Буво-Блану:



Вещество **G** – популярный в синтезе производных ацетоуксусной кислоты дикетен. Реакции нуклеофильного присоединения идут для него с раскрытием напряженного оксетанового кольца:



3) Для облегчения нуклеофильного замещения вместо привычного хлористого метилена можно взять  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (I – более хорошая уходящая группа) и добавить каталитические количества LiI

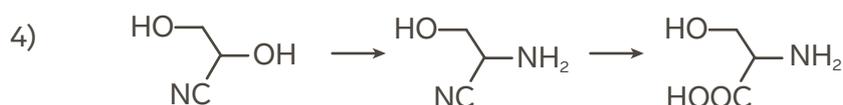
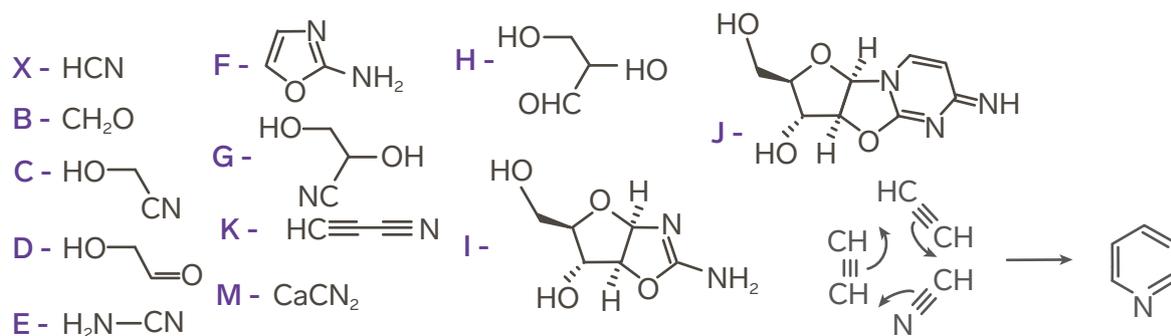
**Задача №2** Сборная солянка (автор - В.А. Веденский)

Простейший углеводород, способный реагировать с аммиаком с образованием слабой C-H кислоты, – метан  $\text{CH}_4$ . В результате в данном процессе образуется циановодород  $\text{HCN}$  (X) (метод Дегусса), который и вступает во все последующие превращения. Из известняка и избытка кокса при нагревании образуется карбид кальция  $\text{CaC}_2$ , который далее гидролизуется водой до гидроксида

кальция и ацетилена, таким образом, Z – ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

2. В условиях прокаливания из двух эквивалентов ацетилена и одного эквивалента циановодорода образуется пиридин (синтез Рамзая).

3. Структуры зашифрованных веществ приведены ниже:



**Задача №3** (автор - Н.О. Чернов)

1. Для первой реакции  
 $\Delta_r H^\circ = -104.7$  кДж/моль,  
 $\Delta_r S^\circ = -104.2$  Дж/моль К,  
 $\Delta_r G^\circ = -10.9$  кДж/моль,  
 $K = 4.3$ .

Для второй реакции  
 $\Delta_r H^\circ = -120.3$  кДж/моль,  
 $\Delta_r S^\circ = -143.0$  Дж/моль К,  
 $\Delta_r G^\circ = 8.4$  кДж/моль,  
 $K = 0.325$ .

2. 50% водорода  
 10.4% алкана,  
 32.1% алкена,  
 7.5% диена.

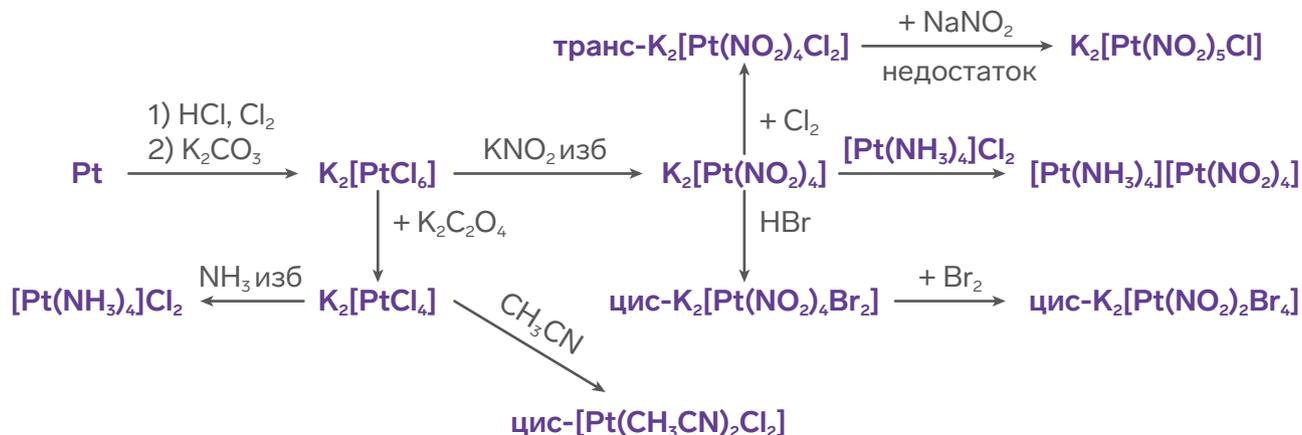
3. 0.06% водорода,  
 0.02% алкана,  
 4.90% алкена,  
 95.03% диена.

4. Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, получим, что 1 реакция протекла на 13.3 моль, а вторая - на 0.05 моль. Тогда тепловой эффект составит +1396 кДж.

5. Если подставить в выражения для констант равновесия равные давления алкана, алкена и диена, получим, что оба выражения равны  $1/(p_0(\text{H}_2) - 1)$ . Таким образом, первое условие - равенство констант равновесия, из которого следует равенство энергий Гиббса, что достигается при температуре 402

К. Константа равновесия при этом будет равна  $1.45 \cdot 10^8$ , для чего давление должно равняться  $1 + 6.9 \cdot 10^{-9}$  атм. Конечно, в реальности такого достичь не получится, потому что малейший сдвиг начального давления приведёт к сильному изменению выражения для константы и сдвигу равновесия.

Задача №4 Превращения платины (автор - А.А. Дроздов)



Ответы к задачам победителей конкурса

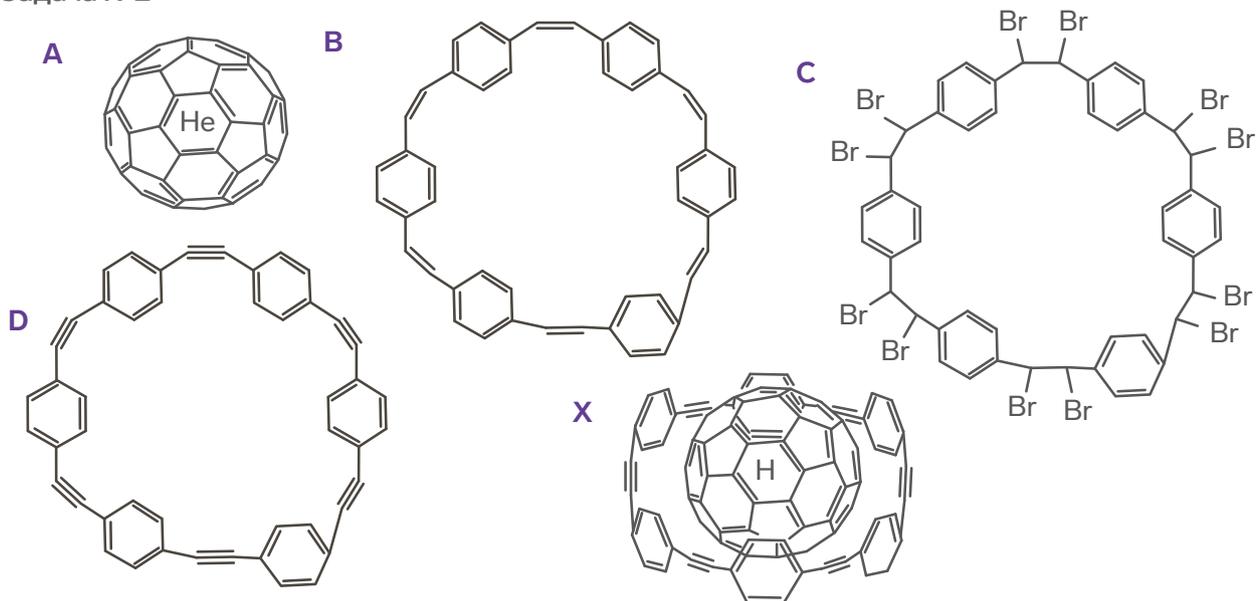
Задача №1

Ответ:  $\text{pH}_0 = 1.69, k = 0.0405 \text{ ч}^{-1}$

Задача №3

Ответ: **M** – Co. **A** –  $\text{CoCO}_3$  (сферокобальтит).

Задача №2



Задача №4

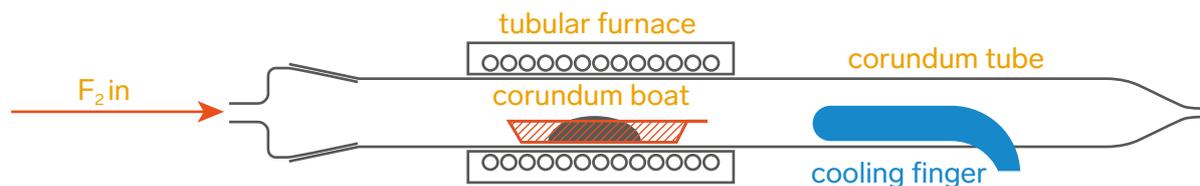
1. **X** – In. **Y** –  $\text{Cl}_2$ . **X<sub>1</sub>** –  $\text{InCl}_3$ .

2.  $I_1 = 558.3 \text{ кДж/моль}$   
 $I_2 = 1820.7 \text{ кДж/моль}$   
 $I_3 = 2704 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta_f H(\text{In}^{3+}) = -4193.9 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta_f H(\text{Cl}^-) = -361.4 \text{ кДж/моль}$

3.  $E_{\text{крис.}} = \Delta_f H(\text{InCl}_3) \cdot (-1) + \Delta_{\text{субл.}} H(\text{In}) + D(\text{Cl}_2) \cdot 1.5 + f(\text{Cl}) \cdot 3 + I_1(\text{In}) + I_2(\text{In}) + I_3(\text{In}) = 5175 \text{ кДж/моль.}$

$\Delta_{\text{раств.}} H = E_{\text{крис.}} + \Delta_f H(\text{In}^{3+}) + 3 \cdot \Delta_f H(\text{Cl}^-) = -103 \text{ кДж/моль.}$

# CHemistry



## Experimental procedure

### *Preparation of $O_2PtF_6$*

A corundum or a passivated magnesium boat was charged with platinum (IV) oxide hydrate (100 mg) and exposed to a stream of diluted fluorine (10% in argon) in a corundum tube furnace. The furnace was closed with a corundum covered nickel cooling finger. Upon heating the furnace to 250°C the reaction started, while at 275°C reaction speed was more satisfying. After about 10 d at target temperature, the reaction had ceased and roughly 60 mg of  $O_2PtF_6$  were deposited on the cooling finger. After rising the temperature up to 300°C, 40 mg of additional  $O_2PtF_6$  could be isolated. The yield is highly dependent of the amount of impurities in the starting material.

## Dictionary

tubular furnace – трубчатая печь  
corundum – корунд  
magnesium boat – магниевая лодочка  
fluorine – фтор  
cease – прекращаться  
yield – выход  
procedure – методика  
impurity – примесь  
roughly - приблизительно  
charge the furnace - загрузить печь  
diluted - разбавленный

## Nerds' jokes

*What did the confused magnesium oxide say?*

OMG



## В шутку и всерьез

Молчание – золото, а платина?

- Немота
- Плохой исполнитель
- Катализатор



За что на олимпиадах стоит вручать платиновые медали?

- За решение физхимии
- За вежливость на апелляции
- За решение задач Долженко на максимум

Как перейти в платиновый блонд?

- Опустить медный блонд в раствор, содержащий платину
- Решить физхимию, получить медаль из платины, и с помощью неё сделать платиновый блонд.
- Пролить перекись на волосы



Угадай, как меня зовут?



