

Образовательный центр «Сириус»

**IX Химическая
образовательная
программа**

Тема номера:

Серебро

Образовательный
центр «Сириус»

IX Химическая образовательная программа

3 - 26 августа 2021

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Денис Ратников

Дизайн-макет и вёрстка:

Полина Пахолкова
Святослав Забелин

Иллюстрации:

Денис Ратников
Полина Пахолкова
Святослав Забелин

Фотографии:

Алексей Складчиков
Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Денис Ратников
Елизавета Семёнова

Авторы статей:

Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Вадим Трефилов
Екатерина Жигилева
Елизавета Семёнова
Илья Колмаков
Максим Андреев
Сергей Старых

А 0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 А 1 Вступительное слово

11 А 2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 В 1 О 55-й Менделеевской олимпиаде

23 В 2 53-я Международная химическая олимпиада

33 В 3 Защитные группы в олимпиадных задачах по органической химии

43 В 4 Задачи преподавателей

47 В 5 Задачи победителей конкурса

52 Теория

53 С 1 Необычные соединения серебра

60 Практикум

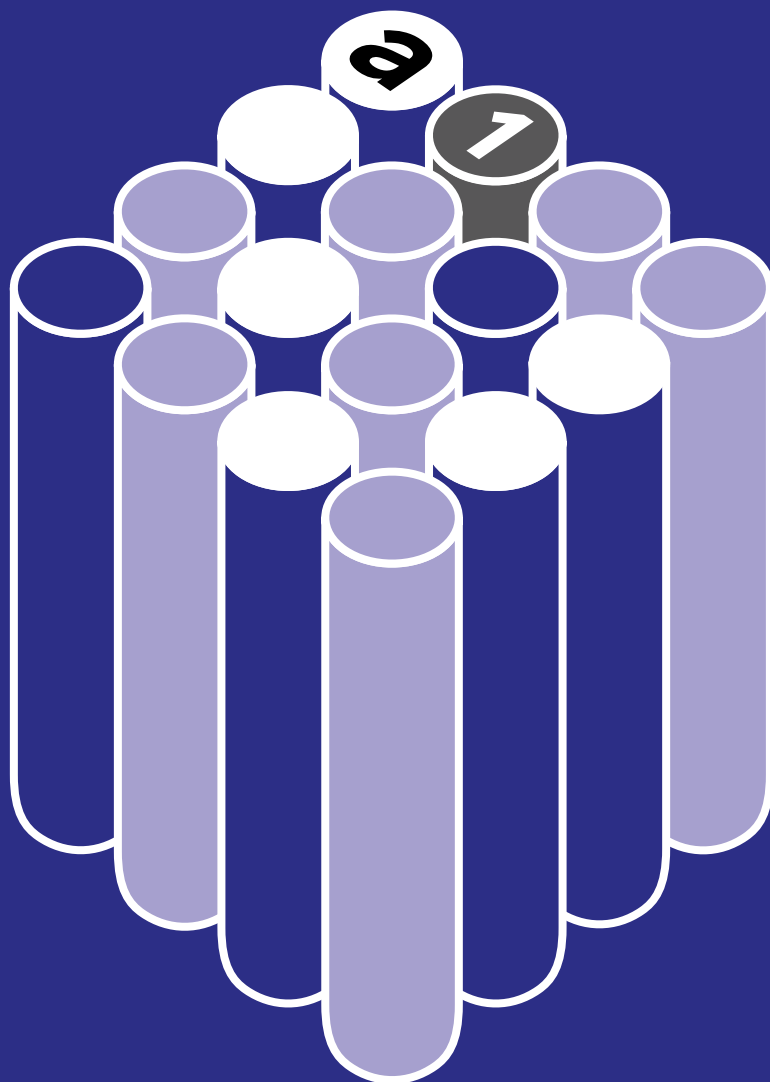
61 D 1 Химия серебра

72 Не только о химии

73 Е 1 История одного предмета

77 Е 2 Серебро в филателии

82 Ответы



Вступительное слово

Дорогие друзья!

Вот и подходит к концу девятая Химическая образовательная программа. За время, проведенное в Сириусе, вы много и успешно поработали на теоретических занятиях, добились большого прогресса в решении олимпиадных задач, отработали свои экспериментальные навыки в практикуме. В осуществлении программы принимали участие преподаватели, аспиранты и студенты Химического факультета и факультета Фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова, Казанского (Приволжского) федерального университета, сотрудники Центра Педагогического мастерства, учителя Школы ЦПМ, а практико-ориентированные задачи реализовывались совместно с преподавателями МХПА имени С.Г. Строганова. На этой программе практико-ориентированные задачи были посвящены изучению природных индикаторов методом спектрофотометрии, синтезу наночастиц меди и серебра в поверхностном слое стекла путем ионного обмена и диффузии, исследованию кристаллизации виллемита в глазурном слое, нанесенном на керамику. Смена традиционно завершилась олимпиадой, которая показала, что большинство ребят приехали в Сириус именно учиться и совершенствоваться в химии, а не только наслаждаться южной природой и теми прекрасными условиями, которые создают для детей и взрослых сотрудники Образовательного центра.

В те дни, когда наша программа только началась, завершилась Международная химическая олимпиада. Она принесла России четыре золотые медали! Все их обладатели в недавнем прошлом являлись активными участниками Химических образовательных программ. Поздравляем победителей и их учителей! Статья о Международной химической олимпиаде есть и в этом номере журнала, который вы держите в руках или читаете в электронной версии.

Этот выпуск журнала посвящен одному из удивительных химических элементов – серебру. В нем вы найдете рассказ о необычных оксидах и комплексах серебра, проделаете виртуальный химический практикум, прочитаете об исследовании свекольного сока как индикаторе. Одна статья написана преподавателем программы, в прошлом – победителем Международной олимпиады. Посвящена разбору трудных тем олимпиадной химии – защите функциональных групп в органических молекулах. Традиционно в журнале приведены задачи педагогов и участников программы – победителей конкурса задач. Далеко не все присланные вами задачи попали в этот номер. Лучшие задачи, отобранные преподавателями программы, войдут в сборник задач, уже второй по счету, который будет выпущен к концу 2021 года по результатам VIII и IX Химических образовательных программ.

Незаметно пролетел этот август. Все мы не только интенсивно поработали, но и отдохнули. Сириус предоставляет нам потрясающие возможности для совмещения этих двух состояний. Огромное спасибо тем, кто уделил несколько минут анкете и ответил на приведенные там вопросы, касающиеся вашей учебы и отдыха в Образовательном центре. Ваши ответы помогут сделать следующие химические смены еще лучше. Самые оригинальные ответы и лучшие фотографии,

присланные на конкурс, вы также найдете в этом журнале.

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

Руководители IX Химической образовательной программы

А. Дроздов, В. Еремин



Посмотри: всё, что нас окружает, вплотную связано с химией. Разве жизнь тебе скучна?

Нуритдинов Марсель, Сарапул

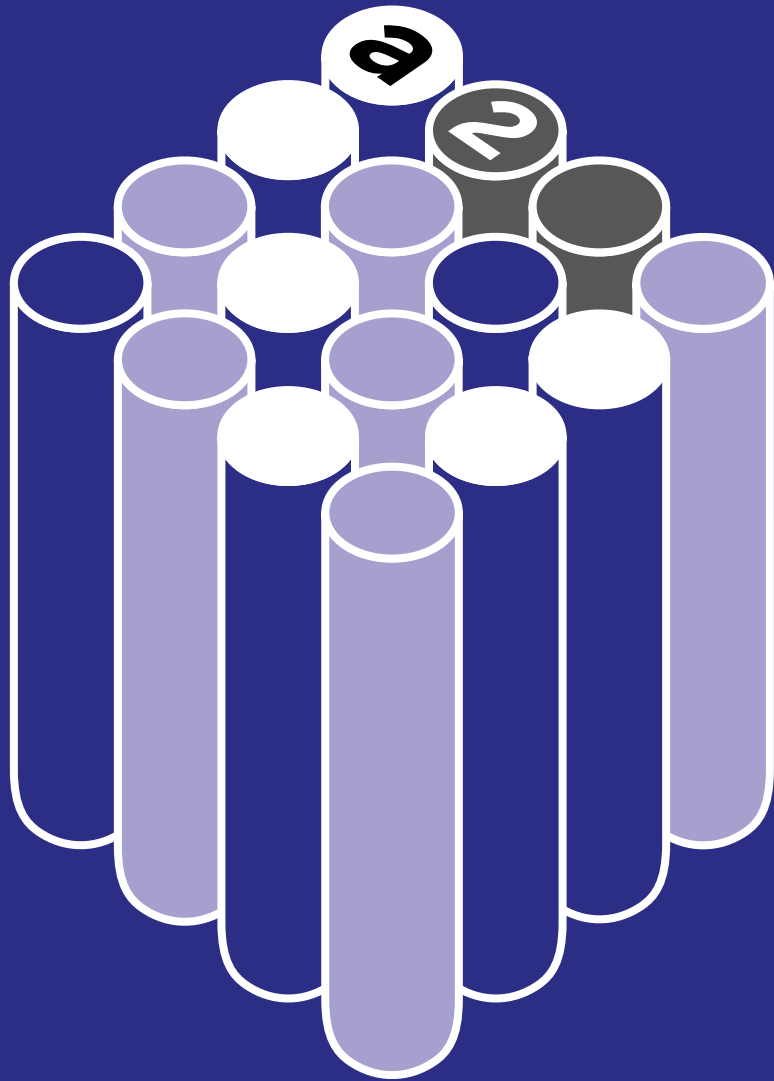




Химия — это то, что нас окружает, это жизнь!

Голубева Ульяна, Тула





Конкурс фотографий



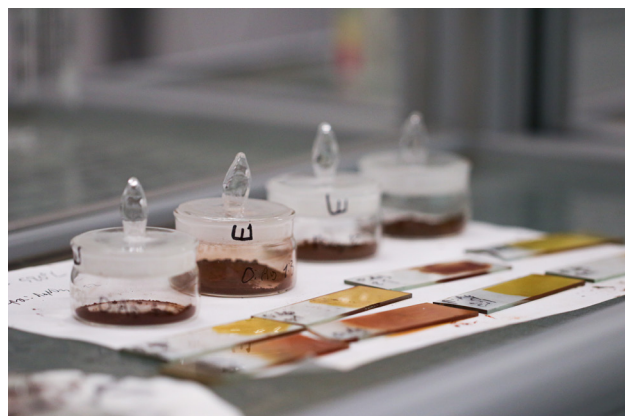
Анастасия Ивентьева. Наука - 3



Смирнова Соня. Наука - 6



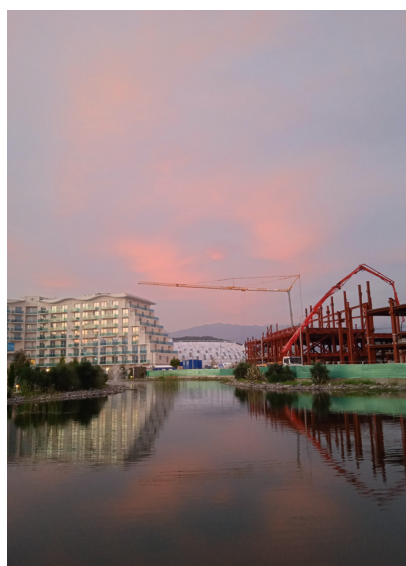
Хисаметдинов Искандер. Наука - 6



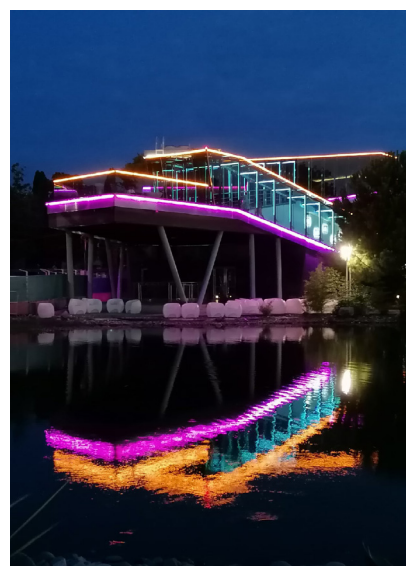
Цыцарева Алена. Наука - 6



Кучина Марина. Наука - 3



Ульяна Голубева. Наука - 3



Ульяна Голубева. Наука - 3

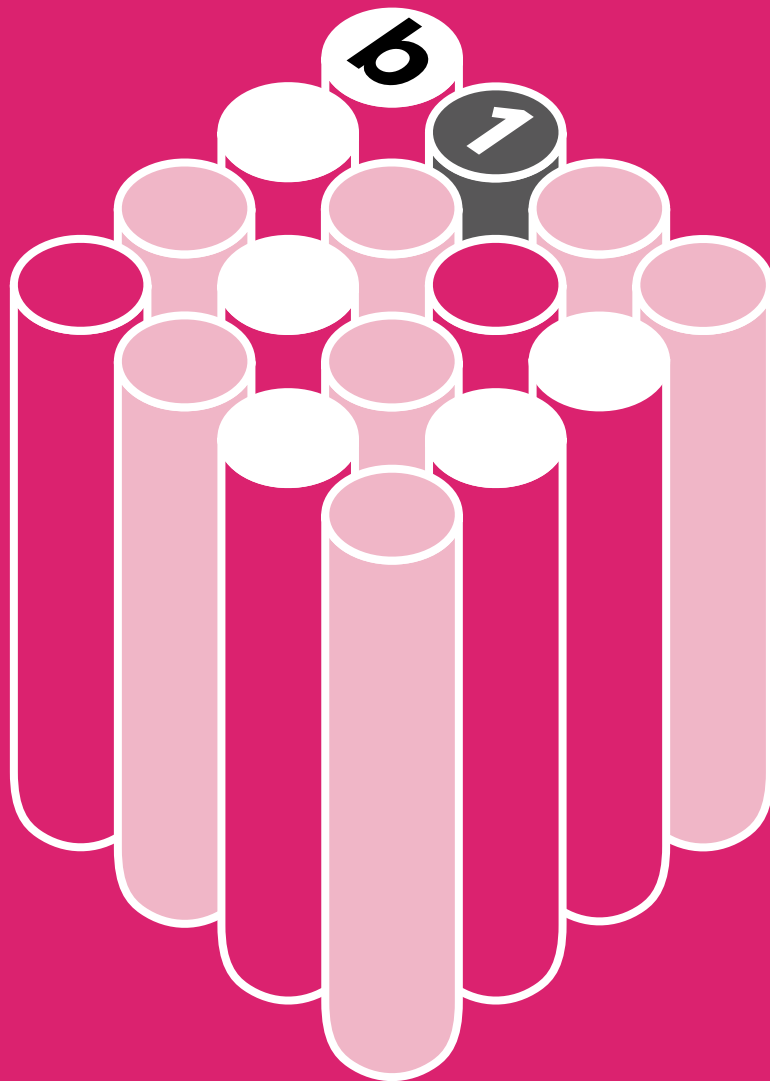
Для меня Сириус — это знания,
весёлое времяпровождение
и вкусная еда

Муталов Ильяс, Уфа

Очень крутое место, в котором
ты получаешь крутые и полезные
знания, знакомишься с новыми
людьми и проводишь время
с пользой

Смирнова Александра, Бокситогорск





О 55-й Менделеевской олимпиаде

Ерёмин Вадим Владимирович

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

В период между 8-й и 9-й химическими сменами в Сириусе состоялись две крупнейшие химические олимпиады – Менделеевская (ММО-2021) и Международная (МХО-2021). В этой статье мы расскажем о первой из них.

Официальное название олимпиады – Международная Менделеевская олимпиада по химии. В этом году она была полубиблиейной, ей присвоили 55-й номер. Проходила она в привычные сроки – с 20 по 26 апреля 2021 года. Как и в 2020 году, все было дистанционно – открытие, закрытие, туры и апелляции. Онлайн-технологии уже отработаны, формат стал привычным, поэтому олимпиада прошла гладко и спокойно. На самих турах большинство участников читали задания с экрана, хотя можно было их и распечатывать, что удобнее.

Олимпиада включала два теоретических тура, каждый по 5 часов. В первом, обязательном туре надо было решить 8 задач (по разделам химии: неорганика – 1, органика – 1, физхимия – 1, аналитика – 2, полимеры – 2, биохимия – 1), максимальная оценка – 80 баллов, по 10 за задачу. Второй тур предполагал выбор – по одной задаче из 5 разделов: 1) органическая химия, 2) науки о живом и полимеры, 3) аналитическая химия, 4) физическая химия, 5) неорганическая химия. Максимальная оценка за 2-й тур – 75 баллов, по 15 баллов за задачу.

Задания порадовали – многие были довольно интересными, относительно короткими и, как вы

убедитесь ниже, вполне решаемыми. Все задания первого тура уместились на 6 страницах, а листы ответов – на 14 страницах, весь комплект занял 20 страниц. Для сравнения, на Международной-2021 только задания занимали 41 страницу, а вместе с листами ответов и справочными материалами – больше 80 страниц! Не случайно, в методической комиссии Менделеевской олимпиады считают, что «по уровню заданий и статусу Менделеевская олимпиада не уступает Международной химической олимпиаде, а кое в чем даже превосходит её». По краткости изложения – точно превосходит! А еще – там думать надо. И химию знать не просто хорошо, а великолепно.

Всего в ММО-2021 приняло участие 145 человек из 28 стран. Ровно половину из стран-участниц составили бывшие республики СССР, не было только Молдавии. Золотые медали достались 15-ти участникам (10%), серебряные – 29-ти (20%), бронзовые – 43-м (30%). Абсолютным победителем и лауреатом приза имени В.В. Лунина стал румынский школьник Рауль-Мирча Бодроджан – он победил с отрывом 8,5 баллов от 2-го места, которое занял Александр Трофимов из Екатеринбурга. Всего у команды России – 7 золотых медалей, две серебряных и одна бронзовая.

Ниже мы рассмотрим три самые простые, относительно короткие и довольно интересные задачи олимпиады – две из первого тура и одну из второго. Уровень сложности оцените сами. Попробуйте решить эти задачи, не заглядывая в ответ.

Задача 1. Первый тур

Автор — В. Н. Никитина

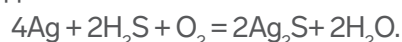
На воздухе в присутствии сероводорода серебро тускнеет, покрываясь пленкой сульфида серебра. Для очистки серебряной монетки от налета сульфида ее положили в сосуд, дно которого выстлано алюминиевой фольгой, а затем налили прокипяченный раствор питьевой соды (20 г в 0.4 л). При этом фольга растворяется, а серебро приобретает свой первоначальный блеск.

Справочные данные: $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.36$,
 $pK_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.3$; $pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7$, $pK_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 12.9$;
 $\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 7.7 \cdot 10^{33}$; $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.9 \cdot 10^{-33}$;
 $K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 8 \cdot 10^{-51}$.

- Запишите уравнения реакций, протекающих:
 - при образовании сульфида серебра на поверхности серебряной монеты на воздухе,
 - при кипячении соды,
 - между алюминиевой фольгой и сульфидом серебра в растворе прокипяченной соды.
- Рассчитайте pH раствора соды после протекания реакции 1б.
- Рассчитайте минимальную массу алюминиевой фольги, необходимую для очистки серебряной монеты (толщина 2 мм, диаметр 20 мм), если известно, что толщина слоя сульфида — 42 нм (плотность 7.32 г/см³).
- Какая доля алюминия, вступившего в реакцию в описанных выше условиях, находится в виде гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$?
- Алюминий и серебро в этом способе образуют при контакте гальваническую пару. Какой из металлов при этом является катодом, а какой — анодом? Запишите соответствующие полуреакции.

Решение.

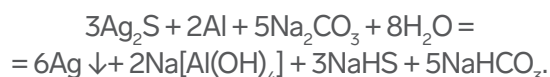
- а) На воздухе серебро окисляется кислородом, в присутствии сероводорода превращается в сульфид:



- б) Совершенно школьная реакция, но кое-кто из команды России забыл выделить углекислый газ:

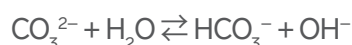


- в) Очевидно, что алюминий восстанавливает серебро. В растворе карбоната натрия — щелочная среда из-за гидролиза, поэтому алюминий присутствует в виде тетрагидроксоалюмината, карбонат превращается в гидрокарбонат, а сульфид-ион переходит в гидросульфид:



Это уравнение можно было записать и в ионной форме. При избытке карбоната в правой части можно было бы написать и Na_2S , но вот чего точно нельзя было делать, так это в правой части писать CO_2 , потому что он реагирует с $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

- Утешительный и довольно стандартный вопрос. pH раствора определяется гидролизом карбонат-иона:



Начальная концентрация карбоната:

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = 1/2 \cdot (20 \text{ г} / 84 \text{ г/моль}) / 0.4 \text{ л} = \\ = 0.2976 \approx 0.3 \text{ М}.$$

Константу гидролиза можно рассчитать, используя ионное произведение воды и вторую константу кислотности угольной кислоты K_{a2} :

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot K_w}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{10^{-10.3}} = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

где $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$. Из уравнения гидролиза следует, что $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$, а материальный баланс связывает равновесную концентрацию карбоната с исходной: $[\text{CO}_3^{2-}] = C(\text{CO}_3^{2-}) - [\text{OH}^-]$. Из уравнения:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.3 - [\text{OH}^-]} = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

находим $[\text{OH}^-] = 7.65 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{pH} = 14 + \lg(7.65 \cdot 10^{-3}) = 11.9$.

3. А это – вопрос по геометрии. Необходимо сначала рассчитать объем слоя сульфида серебра, покрывающего монету. Для этого площадь монеты умножим на высоту слоя. Площадь поверхности монеты S складывается из площадей двух сторон – кругов радиуса $r = 1$ см и боковой поверхности толщиной $d = 2$ мм = 0.2 см и длиной $2\pi r$:

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi r d = 2 \cdot 3.14 \cdot 1^2 + 2 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 0.2 = 7.54 \text{ см}^2$$

Рассчитаем массу сульфида в поверхностном слое толщиной $l = 42$ нм:

$$m(\text{Ag}_2\text{S}) = \rho S l = 7.32 \text{ г/см}^3 \cdot 7.54 \text{ см}^2 \cdot 42 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 0.232 \text{ мг.}$$

Массу алюминиевой фольги рассчитываем по уравнению реакции 1в:

$$m(\text{Al}) = (0.232 \text{ мг} / 247.8 \text{ г/моль}) \cdot 2/3 \cdot 27 \text{ г/моль} = 0.0168 \text{ мг.}$$

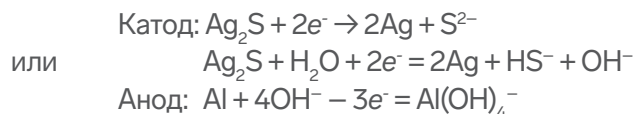
4. Тетрагидроксоалюминат $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ – очень устойчивый комплекс. Из выражения для константы устойчивости следует, что

$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}$$

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} = \beta [\text{OH}^-]^4 = 7.7 \cdot 10^{33} \cdot (7.65 \cdot 10^{-3})^4 = 2.6 \cdot 10^{25}$$

то есть практически весь алюминий находится в составе комплекса. Ответ – 100%.

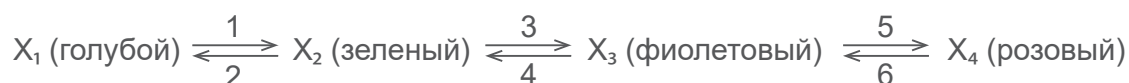
5. Алюминий и серебро образуют при контакте гальваническую пару. На катоде всегда протекает реакция восстановления, а на аноде – окисления. Следовательно, катодом является сульфид серебра на поверхности серебряной монеты, а алюминиевая фольга – анодом. Уравнения полуреакций надо записать с учетом щелочной реакции среды.



Задача 2. Первый тур

Автор — И.В. Мезенцев-Черкес

Минерал **A** использовали в древности для осветления стекла. Какое-то время его считали одним из видов магнитного железняка, хотя он не притягивается магнитом. Впоследствии шведским химиком Шееле в этом минерале был обнаружен новый металл **X**, который может проявлять различные степени окисления. Как следствие этого,



1. Расшифруйте металл **X**, если его процентное содержание в **A** $\omega\%(X) = 63.22\%$. Приведите название и состав минерала **A**.

2. Расшифруйте состав соединений $X_1 - X_4$, если известно, что массовая доля кислорода в анионах $X_1 - X_3$ одинакова.

3. Напишите уравнений реакций **1 - 6**.

4. При взаимодействии X_4 с гидрофосфатом аммония в аммиачном водном растворе выпадает белый осадок X_5 , который при нагревании разлагается с образованием X_6 . Приведите строение аниона X_6 , уравнения реакций, а также состав образующихся соединений, если массовая доля $\omega\%(X)$ в X_6 составляет 38.73%.

5. Одним из примеров получения элемента **X** в неустойчивых степенях окисления может служить реакция XCl_2 с $LiAlH_4$ под давлением CO с образованием **C**. Приведите состав образующегося соединения, используя правило Сиджвика: в устойчивых комплексных соединениях центральный атом металла окружает себя таким числом лигандов, чтобы число электронов во внешней электронной оболочке было равно 18. Приведите реакцию **C** с Cl_2 и состав образующегося соединения **D**.

растворы соединений данного металла могут иметь разнообразную окраску. Так, соединение X_1 , синего цвета, может быть превращено в X_2 , обладающее зеленой окраской, которое в дальнейшем можно превратить в X_3 фиолетового цвета и затем в X_4 розовой окраски.

Решение

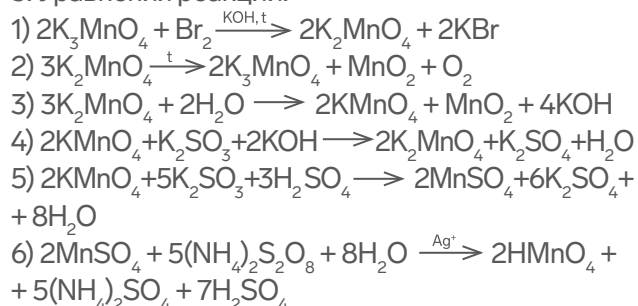
1. Цвета намекают на соединения марганца. Предположив это, найдем формулу минерала **A**. Попробуем оксид, Mn_xO_y . Выражение для массовой доли металла имеет вид:

$$\omega(Mn) = \frac{55x}{55x + 16y} = 0.6322$$

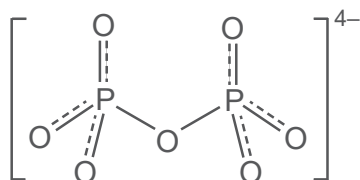
откуда $x = 0,5y$, что соответствует MnO_2 .
X — Mn, **A** — MnO_2 .

2. Из условия на массовую долю следует, что ионы $X_1 - X_3$ имеют одинаковый состав и отличаются только зарядом. По цветам растворов находим: X_1 содержит MnO_4^{3-} , $X_2 - MnO_4^{2-}$, $X_3 - MnO_4^-$. Розовый цвет в растворе имеет ион Mn^{2+} — продукт восстановления перманганата, $X_4 - MnSO_4$.

3. Уравнения реакций:

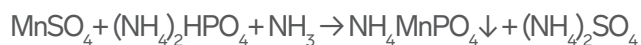


4. Вещество X_6 , скорее всего, содержит, кроме марганца, только фосфор и кислород, поскольку при нагревании вода и аммиак должны улететь. В этом соединении на один атом марганца приходится $55/38.73\% \cdot 61.27\% = 87$ а.е.м. других элементов, на два атома марганца – 174 а.е.м., что соответствует пирофосфат-аниону $P_2O_7^{4-}$. Вещество X_6 – $Mn_2P_2O_7$. Структура пирофосфата:



Вещество X_5 – двойной фосфат марганца-аммония, NH_4MnPO_4 .

Уравнения реакций:



Задача 3. Тур по выбору, аналитическая химия

Автор — М.К.Беклемишев

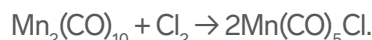
Предположим, в альтернативной вселенной для реакции



константа равновесия записывается не через произведение концентраций, а через их суммы:

$$K = \frac{d[D] + p[P]}{a[A] + b[B]}$$

5. В реакции восстановления марганца в атмосфере CO образуется карбонил марганца, в котором металл имеет степень окисления 0. Марганец в этой степени окисления имеет нечетное число валентных электронов – 7, поэтому правило Сиджвика с одним атомом Mn не может быть выполнено: соединению $Mn(CO)_5$ до 18 не хватает одного электрона. Следовательно, вещество **C** имеет димерное строение: $Mn_2(CO)_{10}$. При реакции **C** с Cl_2 дополнительный, 18-й электрон приобретается у атома хлора:



Вещество **D** – хлоро(пентакарбонил)марганец: $Mn(CO)_5Cl$.

Необычная, фантазийная задача была предложена в туре по выбору. Здесь всю технику аналитических расчетов надо было продемонстрировать с нетривиальным определением константы равновесия.

1. Смешали вещество A в концентрации $[A]_0 = m$ и вещество B в концентрации $[B]_0 = n$. Пусть равновесию (1) отвечает ситуация, когда прореагировало по 0.1 моль/л каждого из этих веществ ($x = 0.1$ M). Все стехиометрические коэффициенты в уравнении (1) равны единице. Каким условием должны быть связаны переменные m и n , чтобы константа K сохраняла постоянное зна-

чение, равное 0.1000? (x в этой задаче остается постоянным).

2. Какова максимально достижимая степень превращения α веществ А и В по реакции (1) ($\alpha = x / (m + n)$), если константа K может принимать любые значения?

3. а) Запишите выражение для константы диссоциации кислоты средней силы HA в альтернативной вселенной (без учёта концентрации воды).

б) Запишите выражение для расчета pH раствора чистой кислоты.

в) Рассчитайте pH 1 М раствора кислоты, если ее константа диссоциации равна 1.

г) Запишите выражение для расчета pH недотитрованной равновесной смеси, образующейся при титровании $V_1 = 20$ мл 1 М кислоты 0.5 М щелочью объемом V_2 .

е) Рассчитайте значения pH растворов для объемов добавленной щёлочи 2, 6 и 12 мл.

4. а) Найдите первую константу диссоциации слабой двухосновной кислоты H_2A , если тангенс угла наклона линейной зависимости концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ от общей концентрации кислоты $c(\text{H}_2\text{A})$ в ее растворе равен $5 \cdot 10^{-6}$.

б) Найдите pH 1 М раствора H_2A . Найдите pH 20 мл того же раствора после добавления 5 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора NaOH .

Решение.

1. Если прореагировало x моль/л А и В, то образовалось по x моль/л D и P.

Равновесные концентрации: $[\text{A}] = m - x$, $[\text{B}] = n - x$, $[\text{D}] = [\text{P}] = x$. Константа равновесия:

$$K = \frac{[\text{D}] + [\text{P}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} = \frac{x + x}{m - x + n - x} = \frac{0.2}{m + n - 0.2} = 0.1$$

откуда $m + n = 2.2 \text{ M}$.

2. Выразим константу равновесия из п. 1 через $\alpha = x / (m + n)$:

$$K = \frac{2x}{m + n - 2x} = \frac{2\alpha}{1 - 2\alpha}$$

и найдем α :

$$\alpha = \frac{K}{2(K+1)}$$

Это – монотонная функция от K . При $K \rightarrow \infty$ она стремится к пределу **0.5**, который и представляет собой наибольшую возможную степень превращения.

3. а) Для уравнения диссоциации $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ константа равновесия в альтернативной вселенной имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+] + [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

б) В растворе чистой кислоты $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, а из материального баланса следует: $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = c(\text{HA})$. Подставляя это в константу из п. 3а, получаем:

$$K = \frac{2[\text{H}^+]}{c(\text{HA}) - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = c(\text{HA}) \frac{K}{K+2}$$

в) При $K = 1$, $c(\text{HA}) = 1 \text{ M}$, получаем $[\text{H}^+] = 1/3 \text{ M}$, **$\text{pH} = 0.48$** .

г) В недотитрованном растворе содержится смесь кислоты HA и ее соли, где $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, поэтому константа равновесия имеет вид:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] + [\text{A}^-]}{c(\text{HA}) - [\text{A}^-]}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K(c(\text{HA}) - [\text{A}^-]) - [\text{A}^-]$$

Это выражение и надо использовать для расчета pH . Концентрацию A^- рассчитываем из количества добавленной щёлочи с учетом разбавления раствора:

$$[\text{A}^-] = \frac{c_0(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V_1 + V(\text{NaOH})} = \frac{0.5V_2}{V_1 + V_2}$$

разбавление также надо учесть и при расчете $c(\text{HA})$:

$$c(\text{HA}) = c_0(\text{HA}) \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

д) Подставляя в формулы п. 3г значения $c_0(\text{HA}) = 1 \text{ M}$, $V_1 = 20 \text{ мл}$ и различные значения V_2 , получим результаты, которые представлены в таблице:

Объем NaOH, мл	2	6	12
pH	0.087	0.269	0.602

4. а) Первая ступень диссоциации слабой двухосновной кислоты: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$. В чистой кислоте $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$ (второй ступенью пренебрегаем). Кислота слабая, поэтому ее равновесная концентрация практически равна начальной: $[\text{H}_2\text{A}] \approx c(\text{H}_2\text{A})$. С учетом всего этого, выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+] + [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{2[\text{H}^+]}{c(\text{H}_2\text{A})}$$

из которого находим $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = c(\text{H}_2\text{A}) \frac{K_1}{2}$$

Тангенс угла наклона этой зависимости: $K_1/2 = 5 \cdot 10^{-6}$, откуда $K_1 = 1 \cdot 10^{-5}$.

б) При $c(\text{H}_2\text{A}) = 1 \text{ M}$ получим: $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 5.3$.

Пренебрегая концентрацией гидроксид-ионов, запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-].$$

Из константы равновесия находим:

$$[\text{HA}^-] = K_1 c(\text{H}_2\text{A}) - [\text{H}^+],$$

т.е.

$$[\text{H}^+] = (K_1 c(\text{H}_2\text{A}) - [\text{Na}^+]) / 2.$$

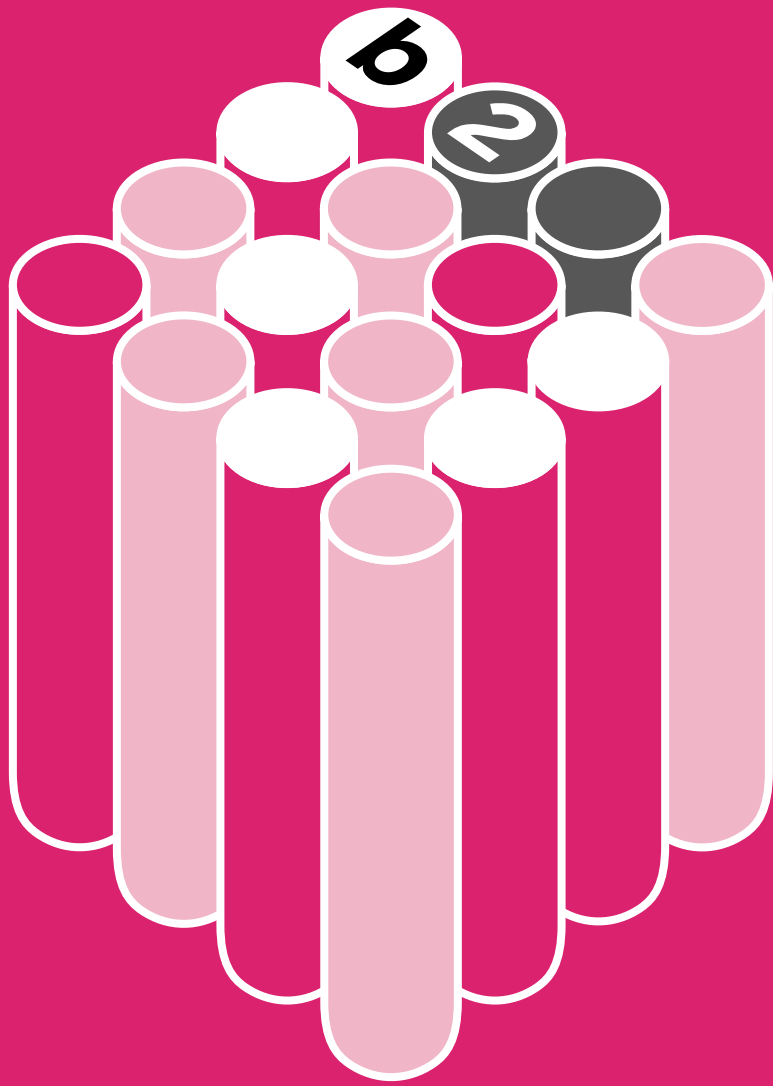
Учтем разбавление при смешивании растворов:

$$[\text{Na}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 5 / (5 + 20) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M},$$

$$c(\text{H}_2\text{A}) = 1 \cdot 20 / (5 + 20) = 0.8 \text{ M}.$$

$$[\text{H}^+] = (1 \cdot 10^{-5} \cdot 0.8 - 2 \cdot 10^{-6}) / 2 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M},$$

pH = 5.5.



53-я Международная химическая олимпиада

Ерёмин Вадим Владимирович

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

За день до начала нашей смены официально завершилась очередная, 53-я Международная химическая олимпиада школьников (МХО). Как и предыдущая олимпиада, она проходила дистанционно, в сети. Организатором всех основных мероприятий стала Япония, город Осака.

Решение о дистанционном формате олимпиады было принято еще в феврале текущего года, поэтому все команды готовились к единствен-

ному теоретическому туру, который состоялся 28 июля. Все онлайн-мероприятия проходили в зуме, а перевод и проверка заданий – в системе Oly-Exam, созданной несколько лет назад для международной олимпиады по физике.

МХО-2021 стала самой масштабной в истории. В ней приняло участие 312 школьников из 79 стран, еще 6 стран участвовали в качестве наблюдателей. Было присуждено 33 золотых, 65 серебряных и 96 бронзовых медалей (табл. 1.)



Таблица 1. Список золотых медалистов МХО-2021

Shu Yang	China	Cheng Jun Nicholas Goh	Singapore
Zhangyi Huang	China	Nir Cohen	Israel
Xinyu Cai	China	Timofey A. Charkin	Russian Federation
Bangsen Zhao	China	Tudor Lile	Romania
Sobirjon Amanov	Uzbekistan	Adarsh Reddy Madur	India
Mircea Raul Bodrogean	Romania	Mahbod Alian Fini	Iran
Aleksandr E. Trofimov	Russian Federation	Deniz Guner	Turkey
Anh Duy Nguyen	Vietnam	Andrei S. Tyrin	Russian Federation
Bo-An Chen	Chinese Taipei	Dhananjay Raman	India

Georgii M. Zhomin	Russian Federation	Yitian Zhu	United States of America
Chun-Cheng Ting	Chinese Taipei	Filip Hulek	Czech Republic
Phuong Duc Nam Pham	Vietnam	Harry John List	United Kingdom
Qiyang Zhou	United States of America	Anh Le Thao Nguyen	Vietnam
Berkan Tarak	Turkey	Mahyar Afshinmehr	Iran
Chen Yizhou	Singapore	Myeongjin Shin	Korea
Alexander Ramsay Thow	United Kingdom	Alexandru Catalin Dianu	Romania
Rui-Xi Wang	Chinese Taipei		

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-2021 оказалась очень интересной. Было мало совсем банальных, утешительных вопросов и, напротив, довольно много творческих и необычных. Лучшие из них мы приведем ниже. За 5 часов участникам надо было решить 9 задач – две по физической химии, три – по органической, две по неорганической и две – по аналитической. Это деление

условное, поскольку некоторые задачи были довольно длинными и объединяли разные разделы химии. Полный комплект теоретического тура занимал 84 страницы: 8 страниц – предисловие, 41 – задания и 35 – листы ответов. Все надо было решать не только правильно, но и очень быстро!

Как видно из табл. 1, все наши ребята справились с задачами очень уверенно и завоевали золотые медали. Баллы, места и медали команды России приведены в табл. 2. Интересно, что с этими баллами год назад, на МХО-2020, мы получили бы только 4 серебряные медали. Кроме нашей команды, 4 золотые медали в этом году только у команды Китая, по три золота – у Румынии, Тайваня и Вьетнама. Граница золотой медали составила 79.5 баллов (а год назад – 90!). Полные результаты есть на сайте <https://www.icho2021.org/icho2021/results/>

Таблица 2. Результаты команды России на МХО-2021

Фамилия, имя	Город	Баллы(max 100)	Место в индивидуальном зачете	Медаль
Трофимов Александр	Екатеринбург	88.668	7	золото
Жомин Георгий	Москва	88.127	10	золото
Чаркин Тимофей	Москва	83.591	20	золото
Тырин Андрей	Москва	81.314	25	золото

Для того, чтобы стать победителями, ребятам пришлось проделать огромный, невероятный объем работы. Судите сами, после финального этапа Всероса последовали: в апреле – Менделеевская олимпиада, в мае – дистанционная подготовка (10 модулей) к летним сборам, в июне – летние сборы с отборочной олимпиадой, в июле – двухнедельный тренинг по решению задач на время, потом установочные сборы с ДВУМЯ тренировочными олимпиадами и, наконец, сам межнар. А еще – самостоятельная подготовка. Четыре месяца непрерывной работы! Только так и можно заслужить золото МХО.

Наверняка, среди участников нашей смены есть будущие победители МХО! Но для этого им надо еще очень много работать.

Для того, чтобы вы могли оценить творческий характер олимпиады, приведем наиболее интересные фрагменты первых 6 задач. Тексты немного адаптированы по сравнению с оригиналом, смысл полностью сохранен. Ответы можно найти в конце журнала, решения – самостоятельно. Некоторые из этих



Рис. 1. Команда России перед теоретическим туром на химфаке, у мемориального кабинета академика В.В.Лунина. Слева направо: Г.Жомин, А.Тырин, А.Трофимов, Т.Чаркин

заданий покажутся вам довольно простыми, но не забудьте, что на олимпиаде их надо решать за очень короткое время.

Задачи по органической химии можно найти в оригинальной версии на сайте <https://www.icho2021.org/problems/icho2021/> Там есть не только официальная английская версия, но и переводы, выполненные всеми командами, в том числе и на русском языке.

Задача 1. Водород на поверхности металла

Водород поглощается объемом металла через поверхность. Рассмотрим процесс адсорбции водорода из газовой фазы на поверхность: $\text{H}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{адс})}$. Молекулы водорода H_2 диссоциируют на поверхности металла (М) и адсорбируются в виде атомов Н (рис. 2). На рисунке потенциальная энергия H_2 зависит от двух переменных: расстояния между ядрами в молекуле, d , и расстояния от молекулы до поверхности, z . Считаем, что молекула ориентирована строго параллельно поверхности, а центр тяжести молекулы в процессе адсорбции всегда находится на вертикальной прямой (пунктир на рис. 3). На рис. 3 показаны линии уровня потенциальной энергии в этих координатах. Значения энергии между соседними сплошными линиями различаются на 20 кДж моль^{-1} , а между соседними пунктирными линиями – на $100 \text{ кДж моль}^{-1}$, разность значений между сплошной и ближайшей пунктирной линией равна 80 кДж моль^{-1} . Нулевая колебательная энергия здесь не учитывается.

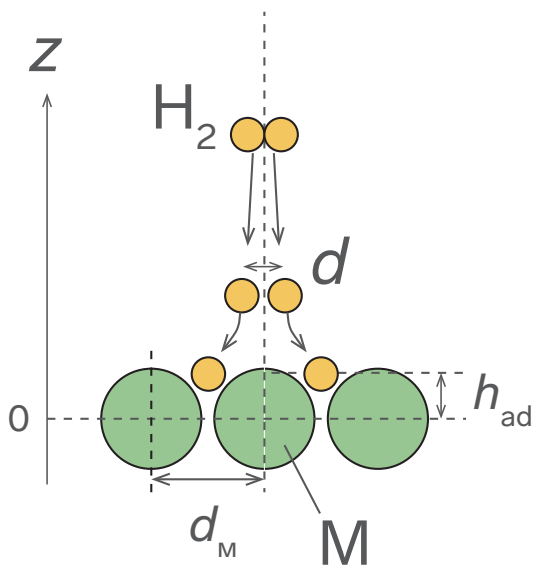


Рис. 2. Определение координат (рисунок не в реальном масштабе)

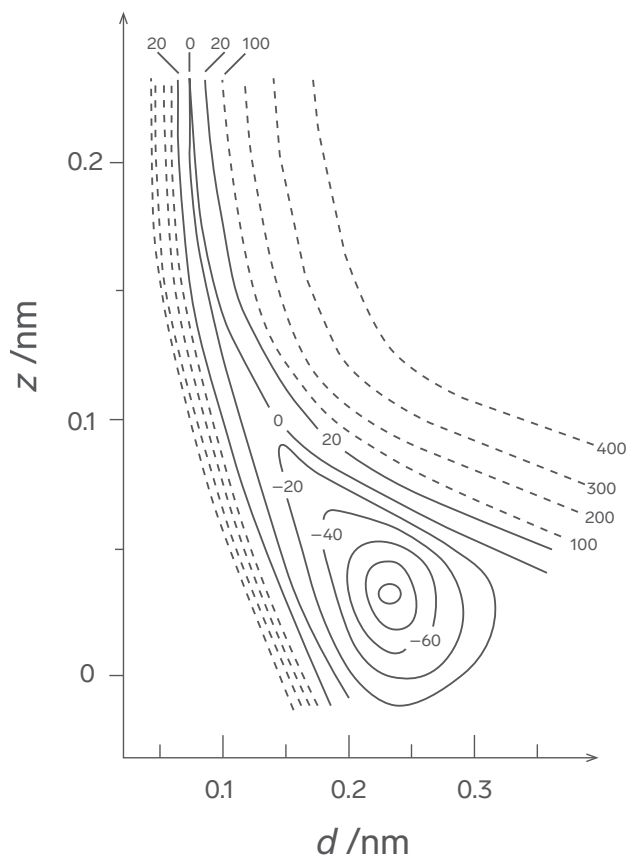


Рис. 3. Линии уровня потенциальной энергии для адсорбции молекулы H_2

1.1. Для каждой из приведенных ниже величин (i)-(iii) выберите самое близкое значение из А–Г.

(i) Равновесное межъядерное расстояние в молекуле H_2 в газовой фазе.

(ii) Расстояние между центрами атомов металла (d_M на рис. 2).

(iii) Равновесное расстояние между атомами Н на поверхности ($h_{\text{ад}}$ на рис. 2).

- | | | |
|------------|------------|------------|
| A. 0.03 нм | B. 0.07 нм | C. 0.11 нм |
| D. 0.15 нм | E. 0.19 нм | F. 0.23 нм |
| G. 0.27 нм | | |

1.2. Для каждой из указанных ниже величин (i)-(ii) выберите самое близкое значение из А–Н.

(i) энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2 на атомы H в газовой фазе ($H_{2(газ)} \rightarrow 2H_{(газ)}$).

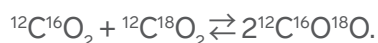
(ii) энергия, выделяющаяся в результате адсорбции H_2 из газовой фазы ($H_{2(газ)} \rightarrow 2H_{(адс)}$).

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| А. 20 кДж моль ⁻¹ | В. 40 кДж моль ⁻¹ |
| С. 60 кДж моль ⁻¹ | Д. 100 кДж моль ⁻¹ |
| Е. 150 кДж моль ⁻¹ | Ф. 200 кДж моль ⁻¹ |
| Г. 300 кДж моль ⁻¹ | Н. 400 кДж моль ⁻¹ |

Задача 2. Изотопы в природе

Молекулы, отличающиеся только изотопным составом, например, CH_4 и CH_3D , называют изотопологами. Считается, что изотопологи имеют одинаковые химические свойства. На самом деле, есть небольшие различия. Везде в этой задаче считайте, что все вещества находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:



Энтропия растет с увеличением числа микросостояний:

$$S = k_B \ln W.$$

$W = 1$ для $^{12}C^{16}O_2$ и $^{12}C^{18}O_2$. Однако, $W = 2$ для молекулы $^{12}C^{16}O^{18}O$ из-за эквивалентности позиций атомов кислорода. В правой части уравнения реакции – две молекулы $^{12}C^{16}O^{18}O$, поэтому для продукта реакции $W = 2^2 = 4$.

2.1. В реакции



изменение энтальпии ΔH – положительное при любой температуре. Рассчитайте предель-

ные значения константы равновесия K для этой реакции при очень низких ($T \rightarrow 0$) и очень высоких ($T \rightarrow +\infty$) температурах. Примите, что значение ΔH при высоких температурах стремится к конечному пределу.

2.2. Рассчитайте ΔH для реакции



при $T \rightarrow 0$, рассматривая только молекулярные колебания. Колебательная частота H_2 равна 4161.0 см^{-1} . Считайте, что значение силовой постоянной k для молекул H_2 , HD и D_2 – одно и то же, масса атома H равна 1 Да , а масса атома D равна 2 Да .

Мольное соотношение H_2 , HD и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Обозначим через Δ_{D_2} величину, характеризующую отклонение содержания D_2 при данной температуре от предельного значения при очень высокой температуре:

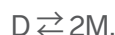
$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_1}} - 1$$

Здесь $R_{D_2} = [D_2] / [H_2]$ в системе при заданной температуре, а $R_{D_2}^* = [D_2] / [H_2]$ при $T \rightarrow +\infty$. Примите, что при $T \rightarrow +\infty$ распределение изотопов между молекулами становится статистическим и определяется только их природным содержанием.

2.3. Рассчитайте Δ_{D_2} с природным содержанием D в равновесной смеси изотопологов при температуре, при которой константа равновесия K реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ равна 0.300 . Природное мольное содержание изотопов D и H равно, соответственно, $1.5576 \cdot 10^{-4}$ и $(1 - 1.5576 \cdot 10^{-4})$.

Задача 3. Закон Бугера-Ламберта-Бера?

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе:



Прямоугольный резервуар с прозрачной подвижной стенкой площадью S заполнили чистым газом D (рис. 4) под давлением P . В системе установилось равновесие, при этом общее давление не изменилось и равно P . Оптическая плотность газа равна $A = \epsilon(n/V)l$, где ϵ , n , V и l – молярный коэффициент экстинкции, количество газа в молях, объем газа и длина оптического пути, соответственно. Считайте, что все компоненты газовой смеси – идеальные газы.

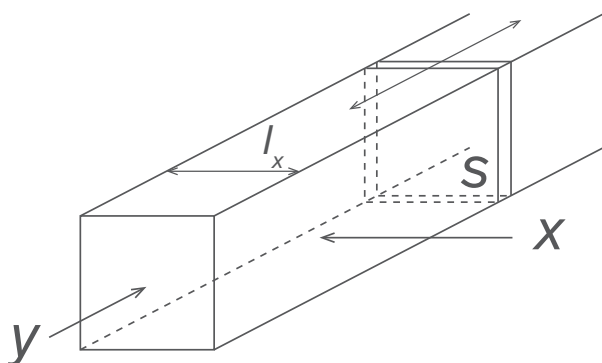


Рис. 4. Схема спектрофотометрического эксперимента

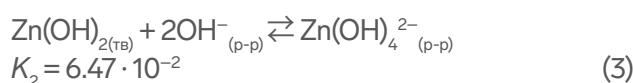
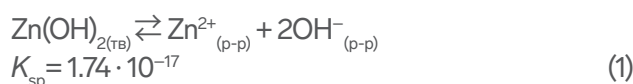
3.1. Оптическая плотность газа при длине волны λ_1 , измеренная вдоль направления x ($l = l_x$) составила A_1 как для исходного состояния, так и после достижения равновесия. Найдите отношение ϵ_D/ϵ_M при λ_1 , где ϵ_D и ϵ_M – молярные коэффициенты экстинкции D и M , соответственно.

3.2. Оптическая плотность газа при длине волны λ_2 , измеренная вдоль направления y , составила A_2 как для исходного состояния ($l = l_{y0}$), так и после достижения равновесия ($l = l_y$). Найдите отношение ϵ_D/ϵ_M при λ_2 .

Задача 4. Редокс-химия цинка

Цинк давно используют для изготовления латуни и покрытий для стали. Регенерация цинка из промышленных сточных вод производится путем его осаждения и последующего восстановления осадка до металла.

Даны константы равновесия следующих реакций, протекающих при растворении гидроксида цинка $Zn(OH)_{2(тв)}$ при 25 °С:



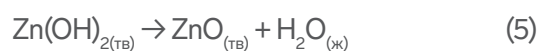
Растворимость цинка, S (общая молярная концентрация всех форм цинка в насыщенном водном растворе), дается уравнением:

$$S = [Zn^{2+}_{(р-р)}] + [Zn(OH)_{2(р-р)}] + [Zn(OH)_{4^{2-}}_{(р-р)}]$$

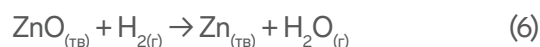
4.1. Рассчитайте интервал pH, в котором концентрация $[Zn(OH)_{2(р-р)}]$ – наибольшая среди концентраций всех цинксодержащих частиц в растворе.

4.2. Приготовили насыщенный водный раствор $Zn(OH)_2$ при pH = 7.00 и отфильтровали от осадка. К фильтрату добавили NaOH до pH 12.00. Рассчитайте мольную долю (в %) цинка, который перейдет в осадок при повышении pH от 7.00 до 12.00. Изменением объема пренебрегите.

Затем осажденный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка:



После этого оксид цинка восстанавливают до металла водородом:



4.3. Рассчитайте, при каком максимальном парциальном давлении водяного пара реакция (6) будет термодинамически выгодной при 300 °С. Справочная информация:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}, 300 \text{ }^\circ\text{C}) &= -290 \text{ кДж моль}^{-1}, \\ \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, 300 \text{ }^\circ\text{C}) &= -220 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

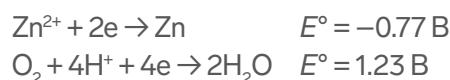
Металлический цинк используется в качестве материала отрицательного электрода (анода)

в металло-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Токообразующая реакция:



4.4. Цинк-воздушную батарею разряжали при токе 20 мА в течение 24 часов. Рассчитайте изменение массы отрицательного электрода батареи.

4.5. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса (в Дж моль⁻¹) в реакции (5) при 25 °С. Стандартные потенциалы при 25 °С и 1 бар:



Задача 5. Загадочный кремний

При взаимодействии $\text{R}^1\text{-Si}\equiv\text{Si-R}^1$ с алкином ($\text{R}^2\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$) образуется соединение **A**, содержащее четырехчленный цикл. Дальнейшая реакция еще одной молекулы $\text{R}^2\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ с **A** приводит к образованию изомеров **B** и **C**, обладающих бен-

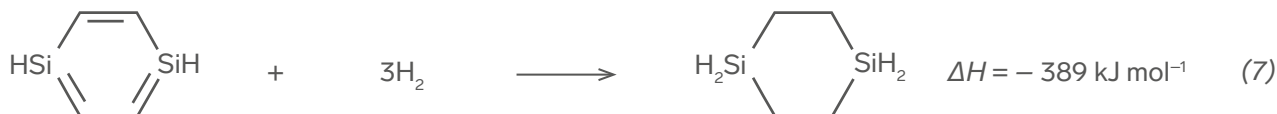
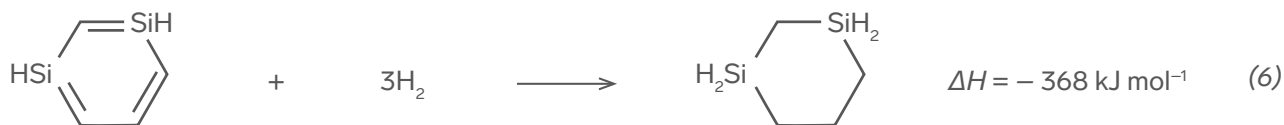
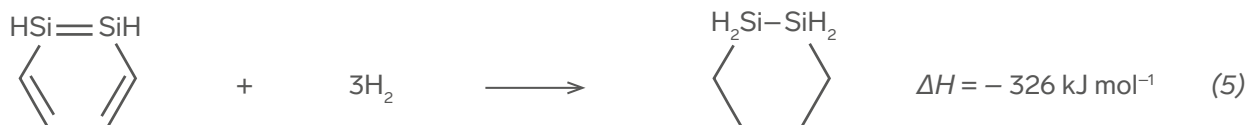
золopodobной циклической системой сопряженных связей. Эти так называемые дисилабензолы содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как $(\text{R}^1\text{-Si})_2(\text{R}^2\text{-C})_4$.



По данным ¹³C ЯМР спектроскопии циклический скелет Si₂C₄ дает два сигнала в случае **B** и один сигнал в случае **C**.

1. Изобразите по одной резонансной структуре **A**, **B** и **C**, используя обозначения R¹, R², Si и C.

2. Рассчитайте энергию ароматической резонансной стабилизации (ASE) для бензола и соединения **C** (для случая R¹ = R² = H) в виде положительных значений, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведенных ниже.



Задача 6.

Химия твердых соединений переходных металлов

Япония – страна с наибольшим количеством вулканов. Когда силикатные минералы кристаллизуются из магмы, часть ионов переходных металлов (M^{n+}) переходит из магмы в минералы. Ионы M^{n+} , о которых идет речь в данной задаче, координированы оксид-ионами (O^{2-}) и находятся в четырехкоординированном тетраэдрическом окружении (T_d) в магме и шестикоординированном октаэдрическом (O_h) – в силикатных минералах, в обоих случаях – в высокоспиновой электронной конфигурации.

Введем обозначения Δ_o и $CFSE^O$ для энергии расщепления d -орбиталей M^{n+} и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в поле O_h , соответственно. Аналогичные величины в поле T_d обозначим как Δ_T и $CFSE^T$.

1. Рассчитайте $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ в единицах Δ_o для Cr^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} ; примите, что $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$.

Оксиды металлов MO (M : Ca, Ti, V, Mn или Co) имеют структуру каменной соли, в которой ионы M^{n+} имеют O_h окружение и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энергия кристаллической решетки этих оксидов, в основном, определяется кулоновским взаимодействием ионов, зависящим от радиусов и зарядов ионов, с небольшим вкладом $CFSE$ иона M^{n+} в поле O_h .

2. Выберите правильную строку энергий кристаллических решеток [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] из вариантов (a)-(f) в таблице ниже.

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Смешанный оксид **A**, содержащий ионы La^{3+} и Cu^{2+} , имеет тетрагональную ячейку, показанную на рис. 5. В октаэдре $[\text{CuO}_6]$, расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси z (l_z) больше, чем вдоль оси x (l_x), и геометрия фрагмента $[\text{CuO}_6]$ отклоняется от идеальной O_h . Это искажение приводит к снятию вырождения орбиталей e_g ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

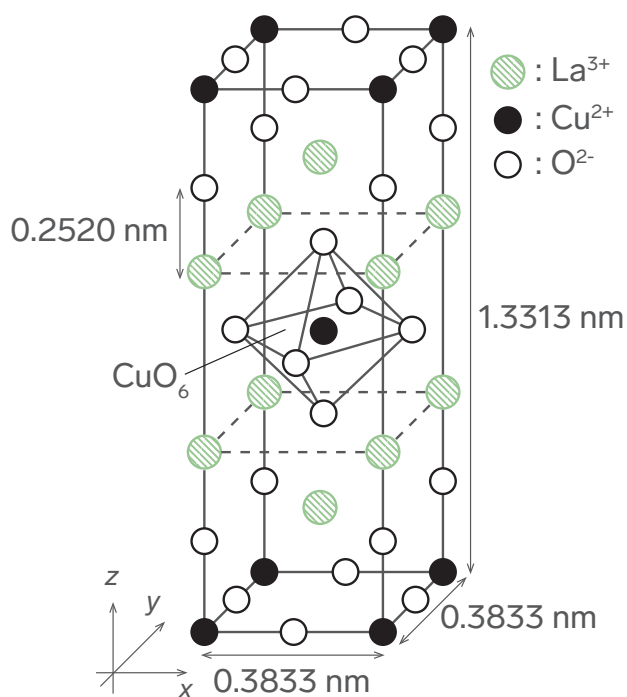


Рис. 5. Элементарная ячейка **A**

A может быть синтезировано путем термического разложения (пиролиза) комплексного

соединения **B**, образующегося при растворении смеси хлоридов металлов в разбавленном растворе аммиака, содержащем квадратную кислоту $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, являющуюся двухосновной. При нагревании **B** в сухом воздухе до 200°C происходит уменьшение массы на 29.1% из-за потери кристаллизационной воды, а при дальнейшем нагревании до 700°C происходит дополнительная потеря массы из-за выделения CO_2 . Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. В ходе пиролиза выделяются только вода и CO_2 .

3. Определите формулы веществ **A** и **B**.

4. По рисунку 6 рассчитайте l_x и l_z .

A является изолятором. Если ион La^{3+} заменить ионом Sr^{2+} , в кристаллической решетке образуется дырка, благодаря чему кристалл становится проводником. Допированное ионами Sr^{2+} вещество **A** переходит в сверхпроводящее состояние ниже 38 K . В одном из случаев допирования **A** образовались дырки в концентрации $2.05 \cdot 10^{27}\text{ м}^{-3}$.

5. Рассчитайте долю (в %) ионов La^{3+} , замещенных ионами Sr^{2+} , основываясь на стехиометрии реакции замещения. Учтите, что координационные числа ионов и структура кристалла не меняются в ходе реакции замещения.

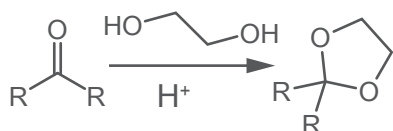


Защитные группы в олимпиадных задачах по органической химии

Жигилева Екатерина Андреевна

студентка 5 курса химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, победитель Международной Менделеевской олимпиады 2017, серебряный призёр МХО 2017

Планирование многостадийного синтеза – это непростая задача, требующая от учёного глубоких знаний в области органической химии, креативного мышления и, в некоторой степени, интуиции. Зачастую особая сложность заключается в том, что необходимо найти такую последовательность реакций, чтобы модифицировать одну часть химической структуры, но при этом не затронуть остальные функциональные группы. Решить эту проблему помогают защитные группы, которые вводятся в молекулу перед осуществлением необходимого превращения, а по окончании манипуляций удаляются. Так, например, широкое распространение получила ацетальная защита кетонов и альдегидов, которая позволяет избежать таких нежелательных процессов, как нуклеофильное присоединение к карбонильной группе и образование енолят-иона.



Введение и снятие защитных групп в современном органическом синтезе — рутинная процедура, но от грамотного выбора того, как и в какой момент защитить ту или иную функциональную группу, зависит успешность всего синтеза. Стоит отметить, что не существует универсальных защитных групп, выбор в каждом конкретном случае зависит от ряда факторов, в том числе от условий, в которых она должна быть устойчива и в которых должна легко удаляться, от природы функциональной группы, наличия других

защитных групп и так далее.

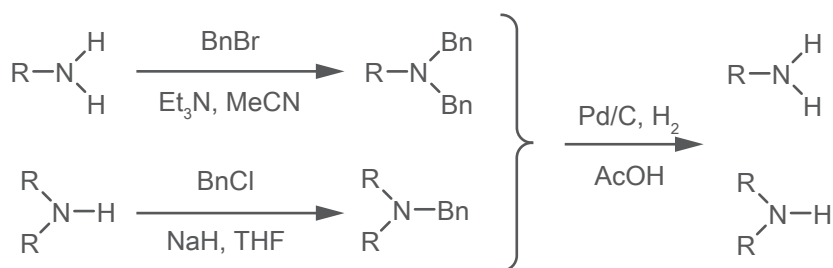
Зачастую в задачах РЭ и ЗЭ ВсОШ по химии школьника просят расшифровать цепочку превращений, представляющую собой пример реального многостадийного синтеза. Умение узнавать стадии постановки и снятия защиты, а также понимание того, зачем на данном этапе синтеза потребовалось её использовать, значительно облегчают решение таких задач. Так что давайте разбираться!

Защита аминогруппы

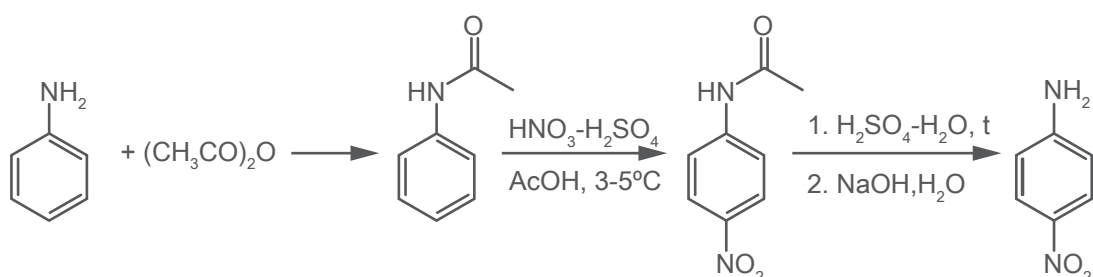
Амины легко окисляются, а также из-за наличия неподелённой электронной пары способны выступать в роли нуклеофила или основания. Кроме того, первичные и вторичные амины могут быть депротонированы под действием металлоорганических реагентов.

Основными методами защиты аминогруппы является образование N-бензиламинов, амидов и карбаматов.

Первые получают по реакции первичных и вторичных аминов с бензилгалогенидом в присутствии основания. Для удаления этой защитной группы используется реакция гидрогенолиза. Обратите внимание на эту реакцию - часто школьники забывают о том, что в этих условиях происходит снятие защиты, и ошибочно пишут вместо неё реакцию гидрирования.

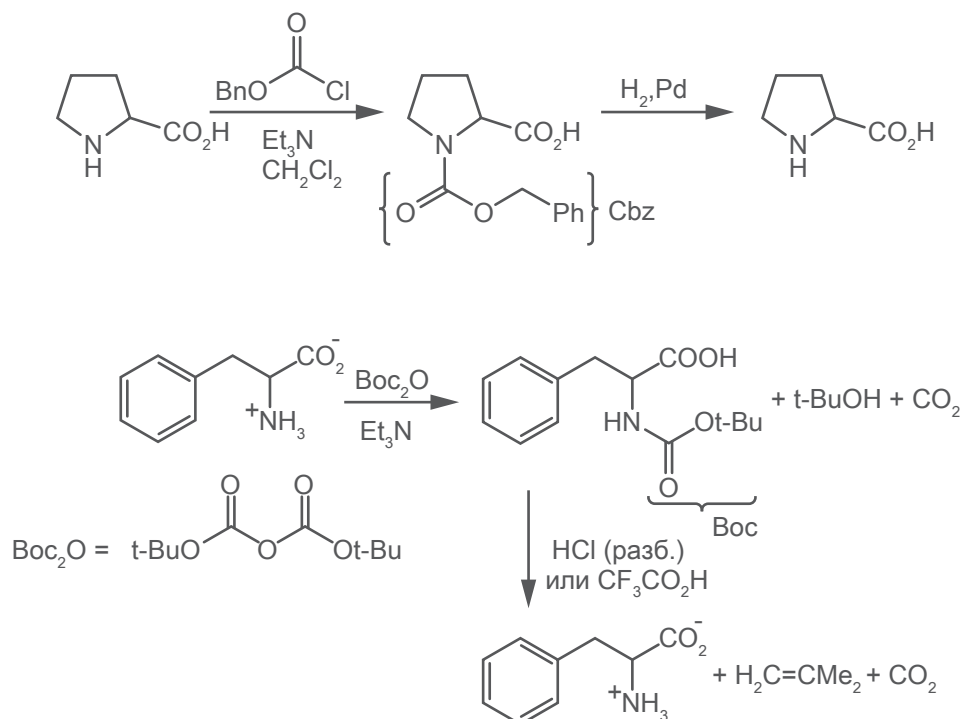


Ацилирование амина приводит к уменьшению его основности и нуклеофильности. Эту защитную группу часто используют в случае ароматических аминов.



Особого внимания заслуживают бензилоксикарбонильная (Cbz) и трет-бутилоксикарбонильная (Boc) защитные группы. Бензилоксикарбонильная группа может быть удалена

по реакции гидрогенолиза (H_2 , Pd/C), в восстановительных условиях (Li, NH_3) или с помощью кислоты (HBr), в то время как для снятия трет-бутилоксикарбонильной группы обычно используют CF_3COOH



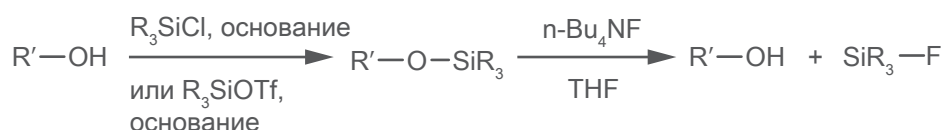
Защита спиртовой группы

Также, как и аминогруппа, спиртовая группа неустойчива к окислению, проявляет нуклеофильные свойства и выступает в роли кислоты при взаимодействии с сильными основаниями.

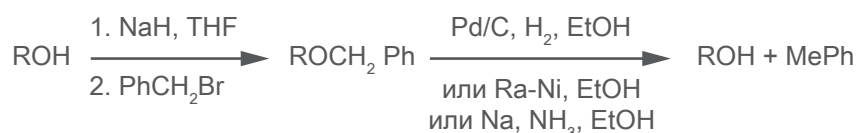
Существует большое количество способов защиты спиртовой группы, ниже мы рассмотрим наиболее распространённые из них.

Первый подход заключается в образовании силилового эфира по реакции спирта с триалкилсилилгалогенидом или трифлатом в присутствии основания. Популярность этой

защитной группы обусловлена тем, что её удаётся вводить и удалять в относительно мягких условиях. При этом стабильность полученного силилового эфира к кислотному и щелочному гидролизу, действию металлоорганических реагентов, окислителей и восстановителей увеличивается при увеличении объёма алкильных заместителей у атома кремния. Для снятия силильной защиты помимо кислотного или щелочного гидролиза используют специфичный метод, заключающийся в обработке раствором какого-либо фторида, чаще всего $(n\text{Bu})_4\text{NF}$.

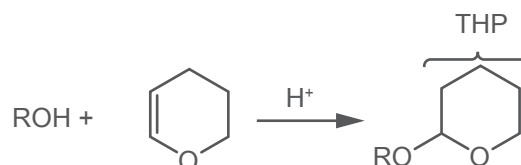


Так же, как и в случае аминогруппы, в качестве защитной группы можно использовать бензильную, снятие которой осуществляется с помощью гидрогенолиза



Следующим классом защитных групп являются ацетали. В качестве примеров можно привести тетрагидропиранильную (THP), метоксиметильную (MOM), 2-метоксиэтоксиметильную (MEM) группы. Все ацетали устойчивы в щелочной среде, а их разрушение

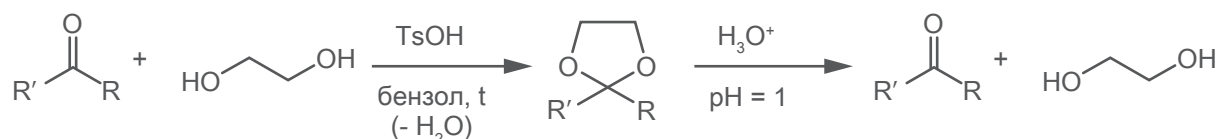
проводят в условиях кислотного гидролиза, например, с помощью AcOH-THF , TsOH , p -толуолсульфоната пиридиния (PPTS). В некоторых случаях для этих целей применяются кислоты Льюиса.



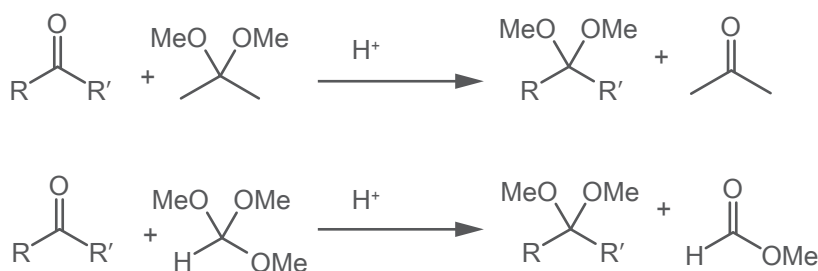
Защита карбонильной группы

Наиболее общим методом защиты карбонильной группы являются образование циклических и ациклических кеталей и ацеталей. Так, нагре-

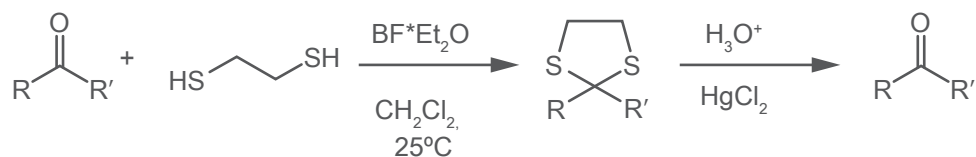
вание карбонильного соединения с этиленгликолем в присутствии кислоты в качестве катализатора приводит к образованию диоксолана.



Обратите внимание, что ацетали могут быть получены как напрямую по реакции между спиртом и карбонильным соединением, так и по реакции кислотно-катализируемого обмена с такими соединениями как 2,2'-диметоксипропан и ортоэфир.



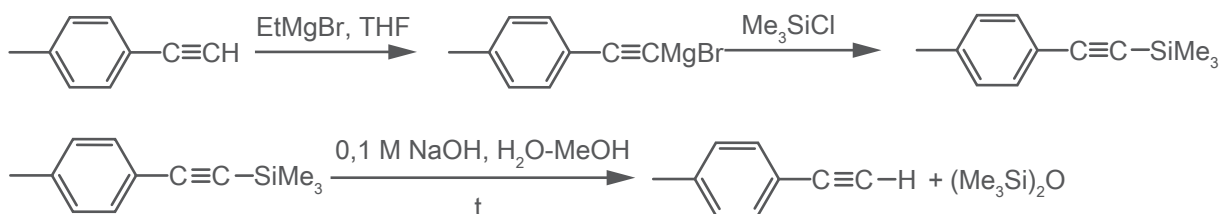
Дитиоланы (5-членный цикл) и дитианы (6-членный цикл), образующиеся по реакции кетона или альдегида с дитиолом в присутствии кислоты Льюиса, также могут выступать в роли защитной группы.



Защита терминальной тройной связи

Защита терминальной тройной связи необходима в случае, если проводится реакция с литий- или магнийорганическими соединениями, способными депротонировать алкин. Для этих целей вводят триалкилсилильную

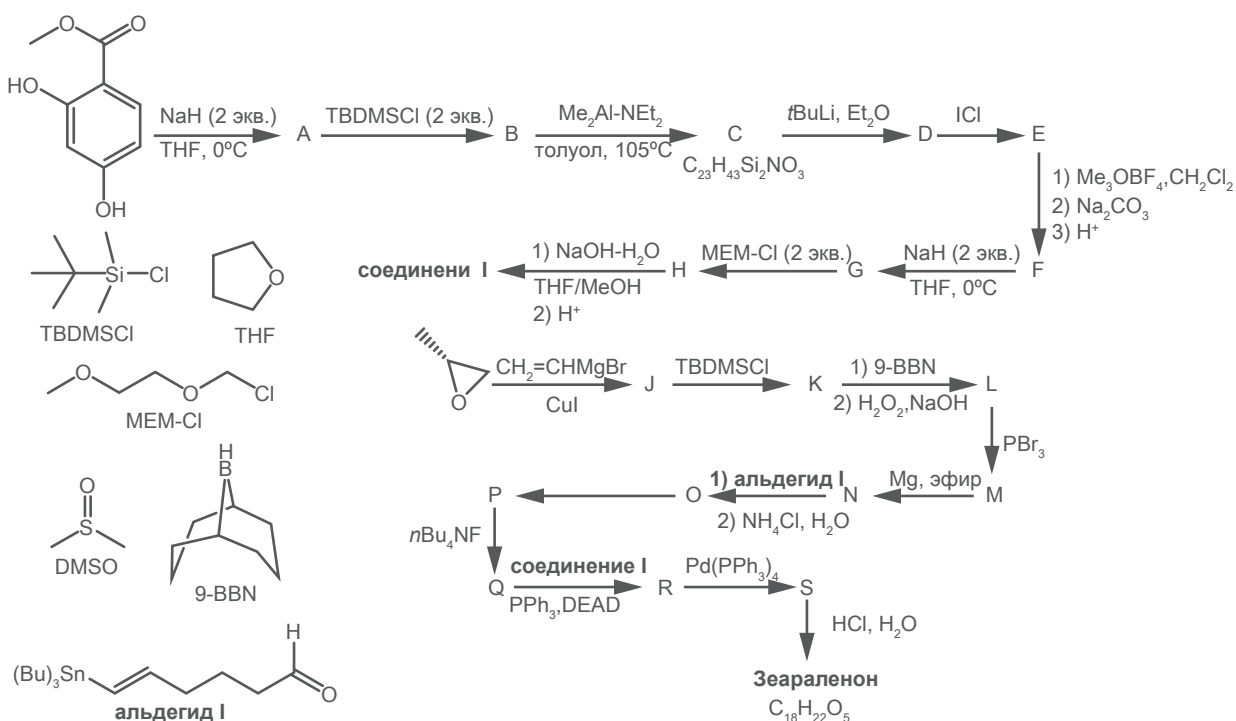
группировку, например, $-\text{SiMe}_3$. Снятие защитной группы производится с помощью взаимодействия с насыщенным раствором фторида калия или кипячением в водно-метанольном растворе щёлочи.



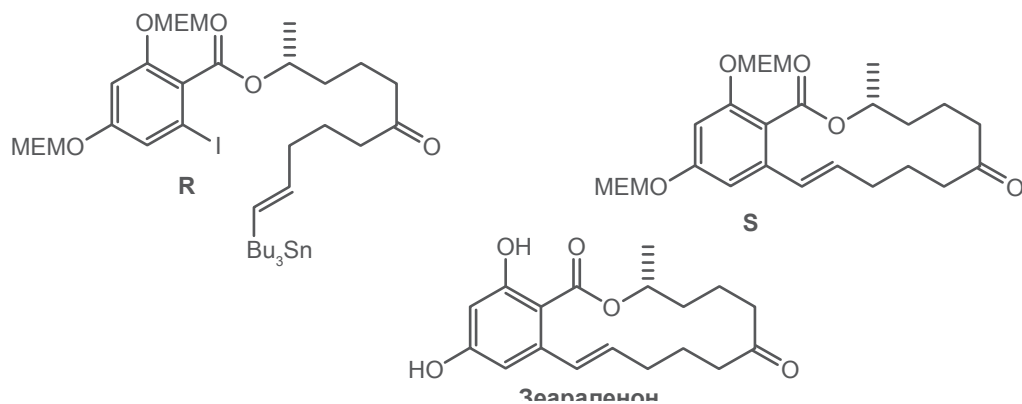
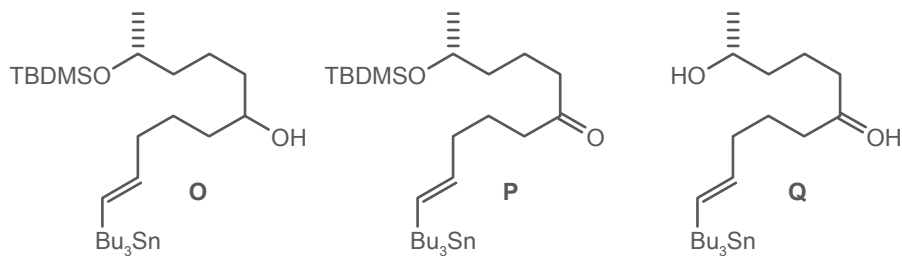
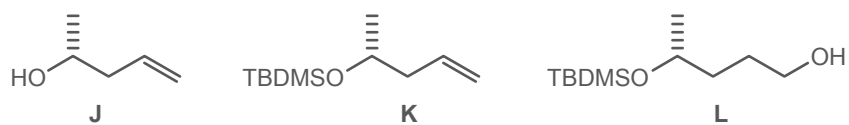
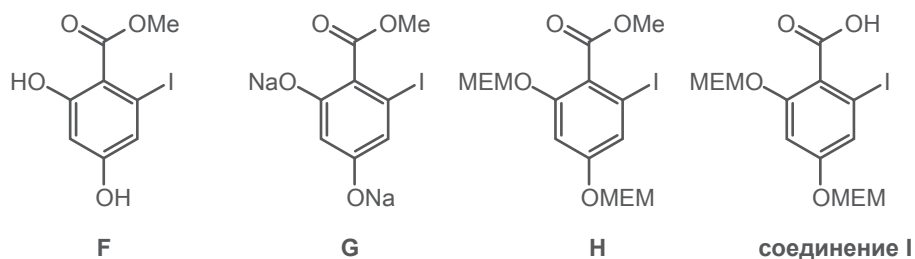
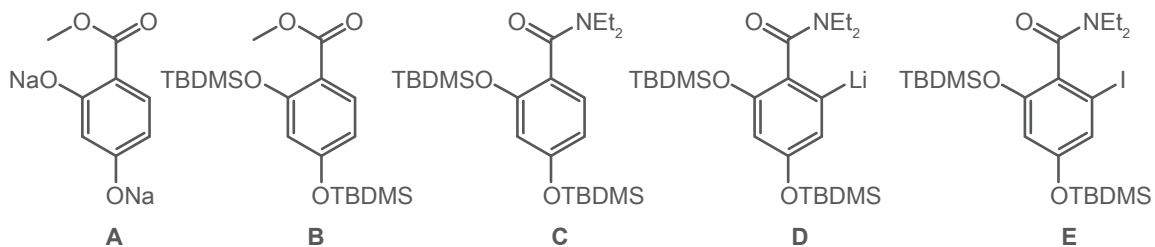
Пример 1 (задача олимпиады VII химической смены ОЦ Сириус, 10 класс, фрагмент)

В качестве примера рассмотрим задачу, посвящённую синтезу природного соединения Зеараленона. Легко заметить, что первые две стадии синтеза направлены на получение силиловых эфиров с целью защиты OH-групп. На следующей стадии образуется амид, который далее вводят в реакцию орто-литирования. В случае отсутствия защитных групп *t*BuLi прореагировал бы в первую очередь со спиртовыми группами. Стоит отметить, что выбор именно трет-бутилдиметилсилилового эфира не случаен, поскольку объёмные заместители препятствуют протеканию литирования в орто-положение к группам -OR. На стадии превращения из **E** в **F** проис-

ходит снятие силильной защиты в условиях щелочного гидролиза, что также подтверждается тем, что следующие две реакции направлены на получение 2-метоксиэтоксиметил-овых эфиров. Ацетали устойчивы в щелочной среде, поэтому не разрушаются в условиях щелочного гидролиза сложного эфира. На стадии из **J** в **K** получают силиловый эфир, и даже не решая дальше цепочку, мы можем сказать, что его разрушение произойдёт при образовании **Q** под действием *n*Bu₄NF. Исходя из того, что для разрушения ацетала необходима обработка кислотой, можно заключить, что удаление этих защитных групп происходит на последней стадии синтеза.



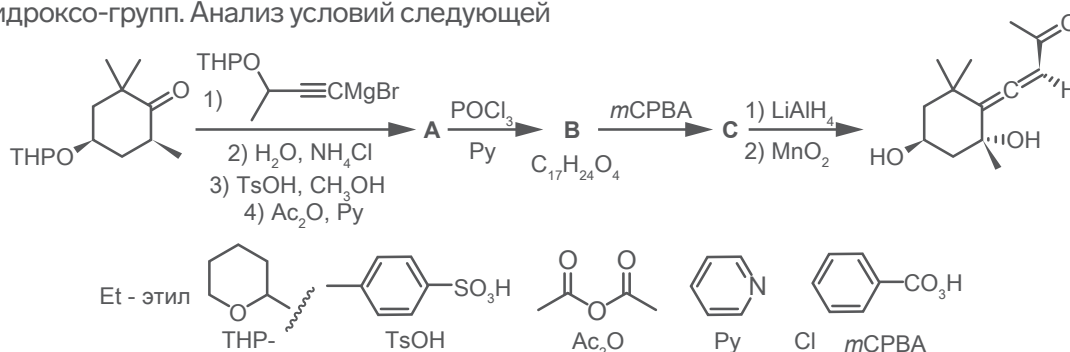
Ответы:



Пример 2 (фрагмент задачи тура по выбору ЗЭ ВСОШ 2018-2019, автор — Сальников О.Г.)

В качестве второго примера рассмотрим схемы синтеза двух природных соединений, относящихся к классу алленов.

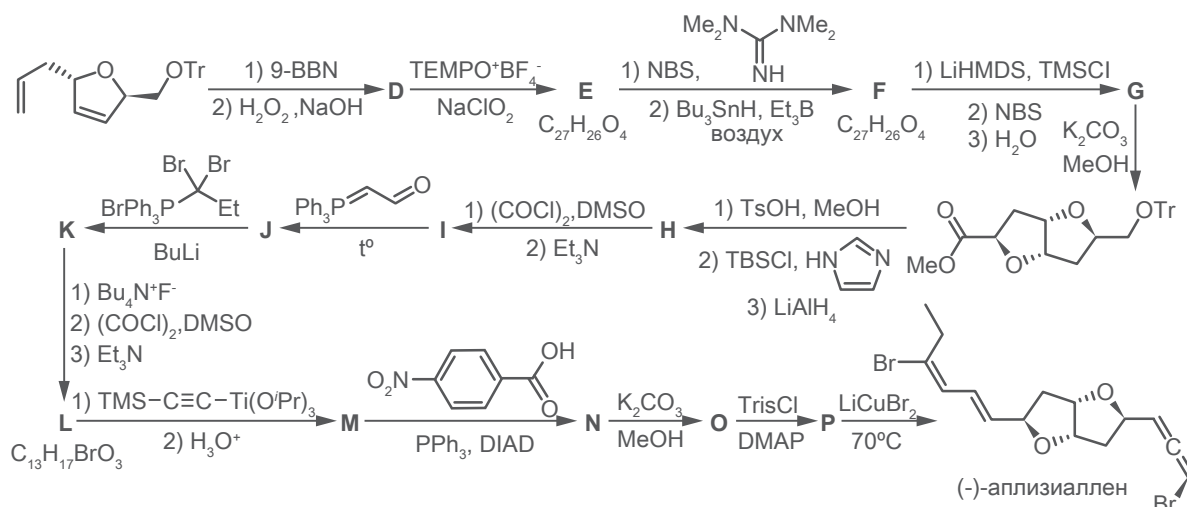
Так, на первой стадии синтеза «кетона кузнечика» происходит нуклеофильное присоединение магнийорганического соединения к карбонильной группе, при этом спиртовые группы как в субстрате, так и в реагенте защищены с помощью тетрагидропиранильной группы. Под действием метанольного раствора пара-толуолсульфокислоты происходит разрушение ацеталей с образованием OH-групп. Далее проводят ацилирование гидроксо-групп. Анализ условий следующей



Вторая часть задачи посвящена синтезу (-)-аплизиаллена. Для защиты спиртовой группы в исходном соединении использована тритильная группа, которая, как видно из цепочки, сохраняется в течение пяти первых стадий синтеза. Удаление этой защитной группы осуществляется в кислой среде действием TsOH, при этом уже на следующем шаге получают третбутилдиметилсилиловый эфир. Данная защитная группа устойчива к условиям реакций окисления по Сверну и Виттига, в результате которых образуется соединение

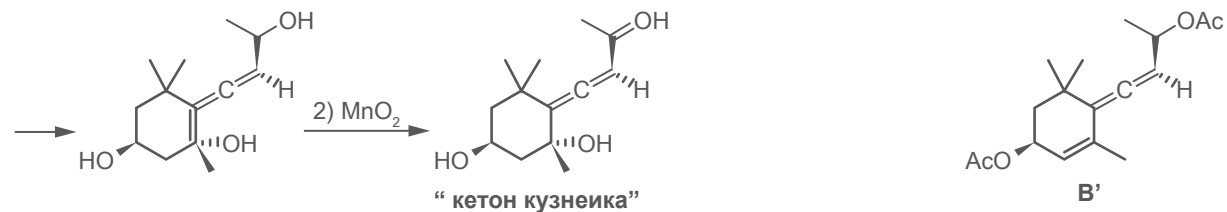
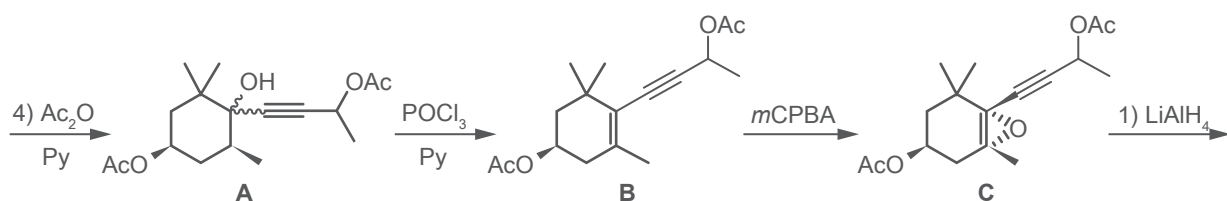
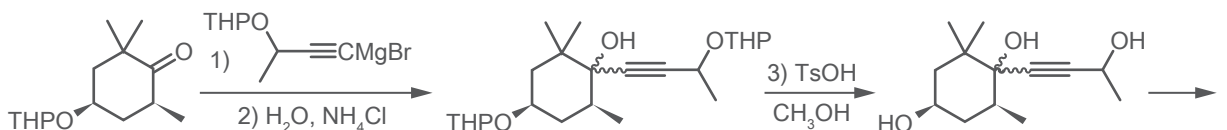
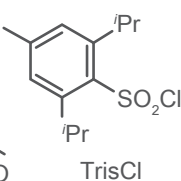
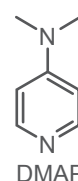
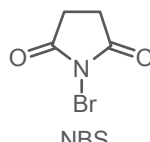
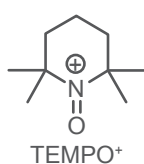
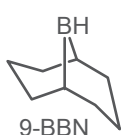
стадии (POCl₃, py) и брутто-формулы соединения **B** позволяет заключить, что произошла реакция дегидротации с отщеплением одной молекулы H₂O, в то время как две другие OH-группы защищены с помощью ацильных групп. Тогда логично предположить, что в соединении **A** присутствует свободная спиртовая группа у третичного атома углерода, являющаяся наименее реакционноспособной из-за стерических препятствий. Сложные эфиры восстанавливаются обратно до спиртов под действием алюмогидрида лития, при этом на этой же стадии происходит раскрытие эпоксицикла и изомеризация алкина в аллен.

K, и удаляется с помощью тетрабутиламмоний фторида после осуществления этих превращений. Далее альдегид **L** вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с триметилсилацетиленом триизопропоксититана. Триметилсилильная защитная группа снимается под действием карбоната калия на стадии образования соединения **O**, обработка которого тризилхлоридом и LiCuBr₂ приводит к получению целевого природного соединения.

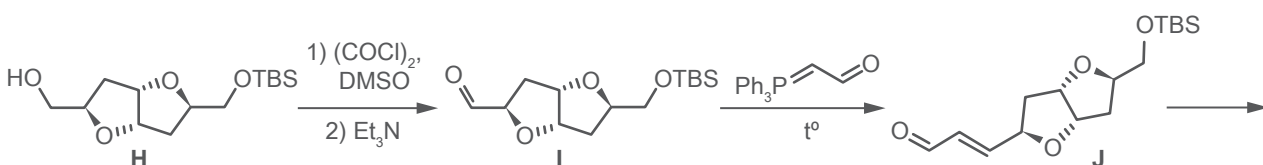
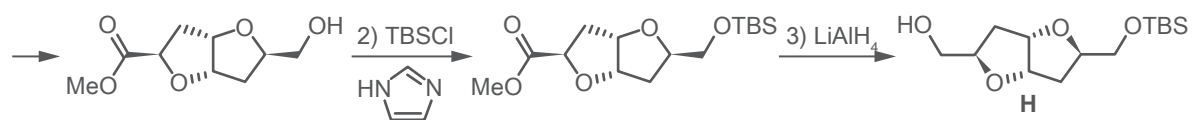
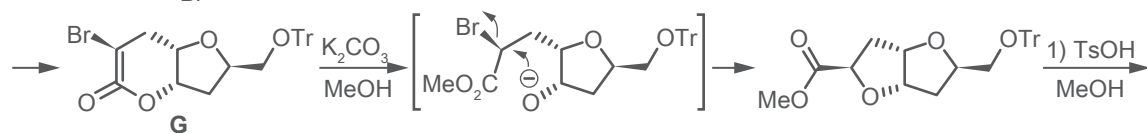
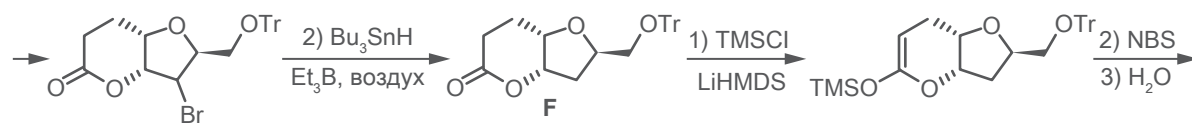
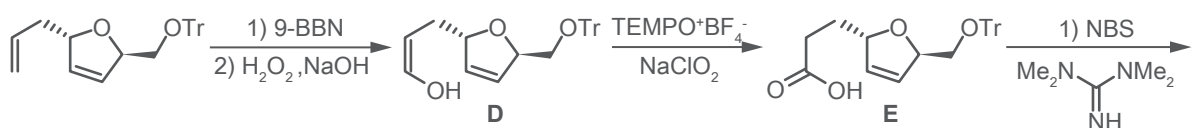


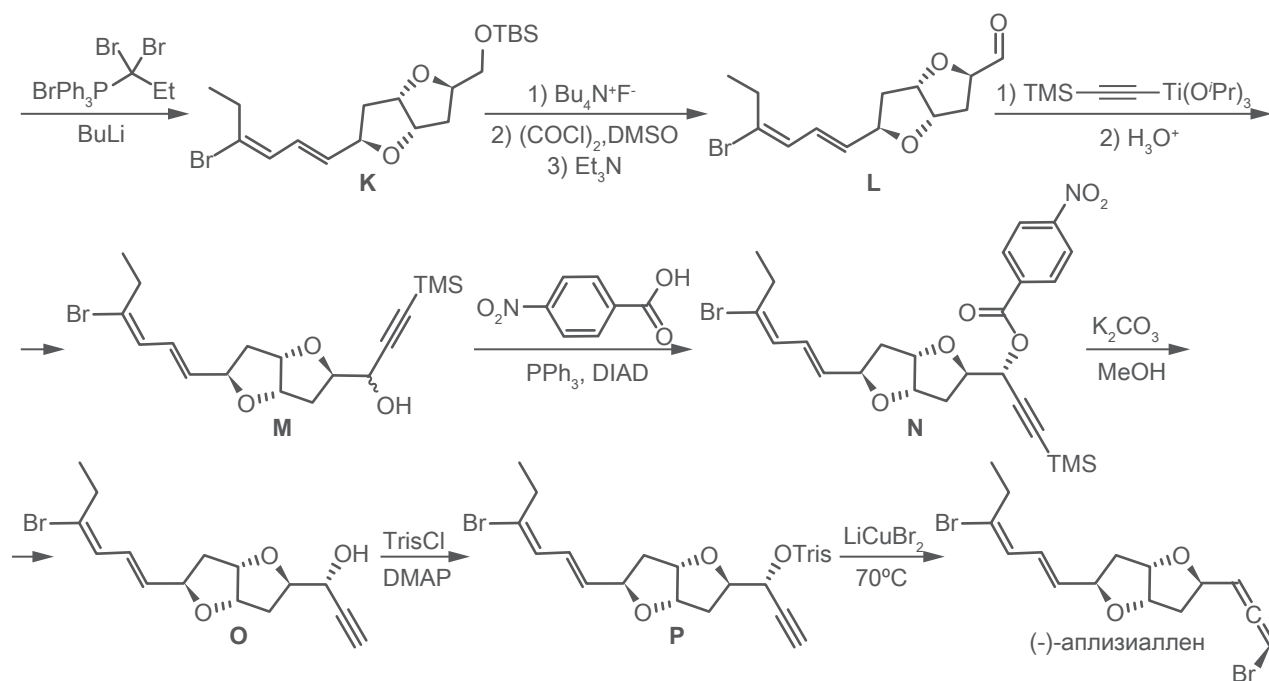
Me - метил
Et - этил
ⁱPr - изопропил
ⁿBu - *n*-бутил
^tBu - *tert*-бутил
DIAD - ⁱPrO₂C-N=N-CO₂ⁱPr

Ph - метил
Tr - Ph₃C-
HMDS - (Me₃Si)₂N-
TMS - Me₃Si-
TBS - ^tBuMe₂Si-



“кетон кузнецика”





Список литературы:

1. Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 2007
2. George S. Zweifel, Michael H. Nantz, *Modern organic synthesis: an introduction*, 2007
3. В.П. Дядченко, Г.П. Брусова, Р.С. Алексеев, А.Н. Андресюк, *Защитные группы в органическом синтезе*, 2021

Список литературы по органической химии для подготовки к ЗЭ ВсОШ:

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия*, 2017.
Это классический университетский учебник, содержащий систематическое описание классов органических соединений. Реакции, которые вы найдёте на страницах этой книги, не раз встретятся вам в задачах химических олимпиад.
2. Клайден Дж., Гривз Н., Уоррен С., Уозерс П. *Органическая химия*, 2012.
В данной книге авторы делают упор на механизмы и закономерности химических реакций, понимание которых позволит предполагать возможные продукты незнакомых реакций. Материал изложен

в очень доступной форме, кроме того, в конце каждой главы приведены задачи для закрепления материала. Стоит отметить, что учебники Кляйдена и Реутова дополняют друг друга, и для тех, кто заинтересован в более глубоком освоении предмета, рекомендуем не ограничиваться только одним из них.

3. Смит В.А., Дильман А.Д. *Основы современного органического синтеза*, 2009.

Учебное пособие подойдёт для тех школьников, кто уже хорошо разбирается в органической химии, интересуется органическим синтезом и хочет углубить свои знания.



Задачи преподавателей

Подбор и
редактирование
задач:

Ерёмин Вадим Владимирович

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

Дроздов Андрей Анатольевич

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

Задача 1. Простой неорганический опыт

Дроздов Андрей Анатольевич

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

Соединение **A**, которое содержит металл **X**, представляет собой бесцветное кристаллическое твердое вещество и хорошо растворяется в воде. Оно используется в качестве реагента в качественном анализе и образует в щелочной среде бинарное соединение **B**, содержащее 6,9% (по массе) кислорода. При нагревании **A** разлагается с потерей массы 36,5%.

1. Определите металл **X** и соединения **A**, **B**.

2. При добавлении некоторого количества тиосульфата натрия к раствору **A** он сразу становится красным, затем цвет раствора меняется на красновато-коричневый,

и через несколько минут образуется темно-коричневый осадок **C** (реакция 1). Раствор над ним бесцветный. При нагревании на воздухе при 600°C вещество **C** дает серый порошок **X** (реакция 2), при этом 0,90 г **X** может быть получено из 1,10 г **C**. Газ, выделяющийся при нагревании **C** в вакууме (реакция 3), может быть поглощён суспензией гидроксида кальция (реакция 4). При длительном хранении в насыщенном растворе перхлората бария в 0,1 М HClO_4 цвет осадка становится светлее, а в насыщенном растворе перхлората магния такого эффекта не наблюдается. Определите вещество **C**. Напишите уравнения реакций (1 - 4).

3. Цвет соединения **C**, при хранении под маточным раствором, содержащим избыток **A**, меняется на желтый из-за превращения в **D**. Если к суспензии **C** в маточном растворе добавить ионы бария, то образуется смесь **D** и белого осадка. Предложите формулу **D** с учетом того, что он содержит 77,5% (по массе) **X**. Приведите уравнение образования **D**.

Задача 2. Фотосенсибилизатор

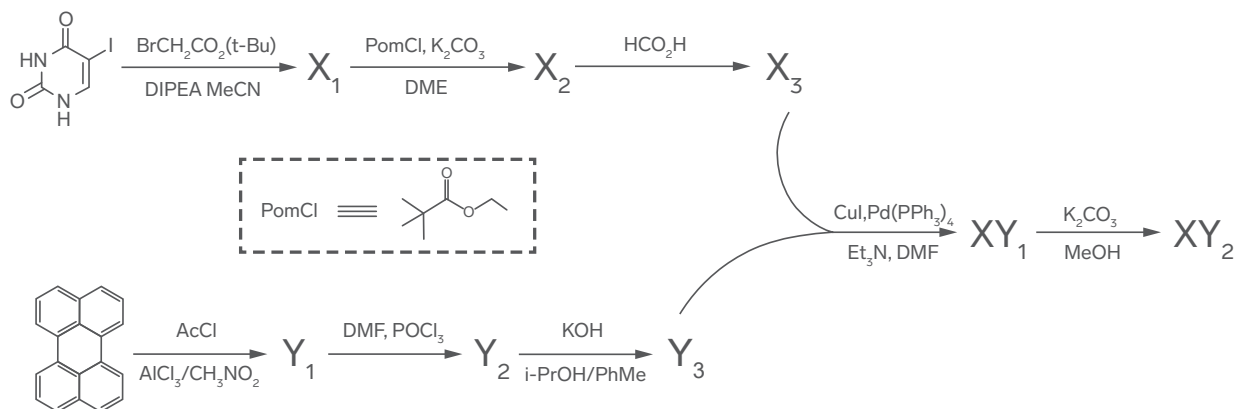
Старых Сергей Алексеевич

студент 5 курса химического факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

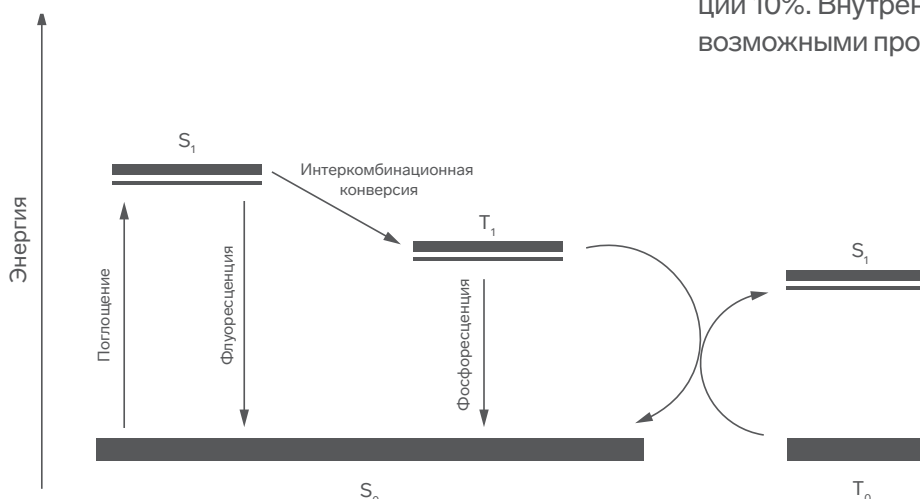
Фотосенсибилизаторы – вещества природного или искусственного происхождения, позволяющие повысить чувствительность материалов к воздействию того или иного вида светового излучения.

Области применения данных соединений очень разнообразны, начиная от цветной

фотографии и заканчивая фотодинамической терапией раковых заболеваний. В настоящее время в одном из институтов РАН активно ведутся разработки потенциальных противопатогенных препаратов на основе перилен-содержащих фотосенсибилизаторов, главной особенностью которых является потенциально сверхширокий спектр действия, обусловленный простым, но в то же время очень эффективным механизмом подавления жизнедеятельности болезнетворных агентов. Речь идет о фотосенсибилизации синглетного кислорода непосредственно в пораженной ткани, что позволяет буквально «выжигать» патоген в месте его дислокации. Ниже представлена зашифрованная схема синтеза одного



1. Расшифруйте приведенную схему, приведя структурные формулы всех указанных в ней соединений, если известно, что в Y_2 имеется 12 кратных связей и один атом хлора, а соединение XY_2 является кислотой.
2. При помощи диаграммы Яблонского определите квантовый выход реакции образования синглетного кислорода на данном фотосенсибилизаторе, если вероятность процесса флуоресценции равна 30%, а фосфоресценции 10%. Внутренней конверсией и прочими возможными процессами пренебречь.



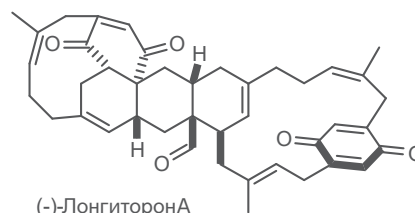
Задача 3. Вдохновлённые природой

Жигилева Екатерина Андреевна

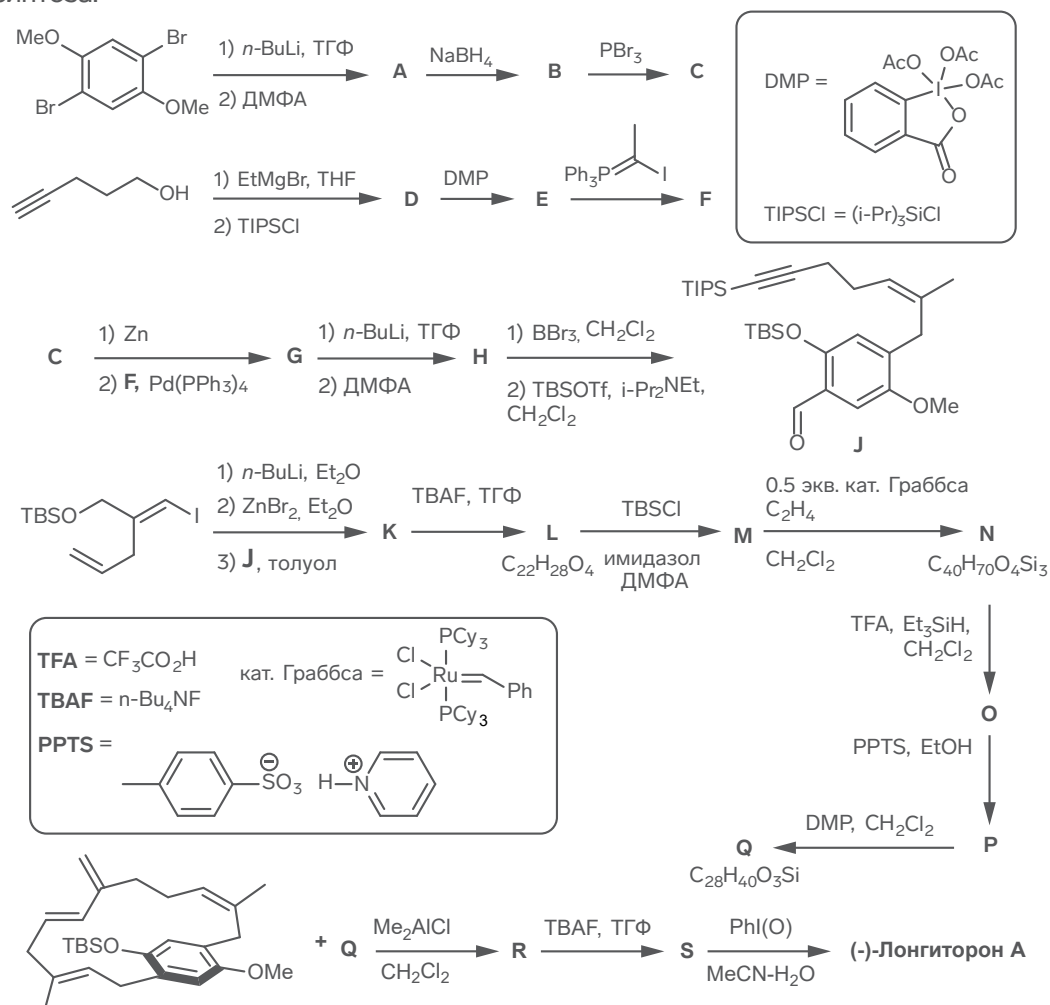
студентка 5 курса химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, победитель Международной Менделеевской олимпиады 2017, серебряный призёр МХО 2017.

Полный синтез природных соединений - это непростая задача, и зачастую у химиков уходят годы, чтобы найти оптимальную стратегию и реализовать её на практике. Но что если обратиться к самой природе и посмотреть, как происходит синтез молекул со сложнейшей структурой в живых организмах? Идея планировать полный синтез таким образом, чтобы он был максимально схож с биосинтетическим путём, легла в основу нового научного направления – биомиметического синтеза.

Так, например, эта стратегия была использована в синтезе (-)-Лонгиторона А, имеющего довольно необычную структуру. Предложенный путь биосинтеза этого соединения включал в себя две последовательные реакции Дильса-Альдера, что и стало ключевой стадией синтеза, выполненного группой М.Шейра.



- Предложите соединения, из которых в результате двух последовательных реакций Дильса-Альдера может быть получен (-)-Лонгиторон А.
- Расшифруйте схему синтеза (-)-Лонгиторона А и напишите структурные формулы соединений **A-S**.





Задачи победителей конкурса

Подбор и
редактирование
задач:

Хайрутдинов
Тимур

Курамшин Булат Камилевич

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

Задача 1. V – значит ванадий

Простое вещество **X** получают восстановлением при очень высокой температуре желтого оксида **A**, который в свою очередь получают из минерала **M**, массовая доля оксида в котором 85.29%. Из **A** можно получить **B**, если провести реакцию с избытком неметалла черного цвета. **B** имеет очень высокую твердость и не растворяется в воде, однако и его можно перевести в растворенное состояние с помощью смеси азотной и плавиковой кислот, отношение количеств кислот в которой 4:3, с образованием вещества **B**. Также из тщательно измельченного **B** можно получить **A** при реакции первого с концентрированным раствором H_2O_2 .

Если воздействовать на **X** избытком хлора при 800°C, можно получить темно-фиолетовые кристаллы **G**. При реакции **G** с избытком фтороводорода образуется газ **D**. А если провести реакцию **G** с разбавленным NaOH, можно получить раствор солей **E** и **Ж** (**E** можно найти на любой кухне). Также **G** реагирует с водой с образованием гидратированного **A**. **Ж** реагирует с силикатом натрия и азотной кислотой с образованием соединения **З**, мольные доли элементов в котором относятся как 1:0.25:3:10, а количества побочных продуктов при этом относятся как 1:2. Также **Ж** реагирует с фосфорной кислотой с образованием **И**, анион которого содержит два атома в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Мольные доли элементов в **И** относятся как 1:0.33:3:10.33.

Определите вещества, запишите уравнения реакций, дайте название минералу **M**.

Задача 2. Химические часы

**Хайрутдинов
Тимур**

Однажды химик Пробирочкин решил провести необычную реакцию. Для этого ему понадобилось сразу 6 веществ: **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**.

Вещество **A** может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. **A** легко разлагается (**реакция 1**). 30-40% раствор вещества **A** называется *пергидроль*, а 3% раствор можно купить в любой аптеке. Вещество **B** является сильным окислителем. Массовая доля элемента **X** в **B** равна 59.35%. Про **X** известно, что это неметалл, и простое вещество, образованное этим элементом, при реакции с **F** дает соединение включения. Вещество **B** состоит из 3-х элементов и разлагается при нагревании с выделением кислорода (**реакция 2**).

Вещество **C** является насыщенной дикарбоновой кислотой, при нагревании образующей уксусную кислоту и бинарный газ. Вещество **D** – сильная кислота, ежегодное мировое производство которой составляет около 220 млн тонн (или $\approx 2.2 \cdot 10^{12}$ моль). Вещество **E** является солью двухвалентного металла **Y** и кислоты **D**. Вещество **E** можно получить восстановлением малинового раствора вещества **L**.

Вещество **F** относится к полисахаридам. Это вещество представляет собой белый порошок, не растворимый в холодной воде, но набухающий в горячей. При гидролизе образуется только один моносахарид, вещество **K**. Избыток вещества **K** сохраняется в организме в мышцах и печени в виде гликогена.

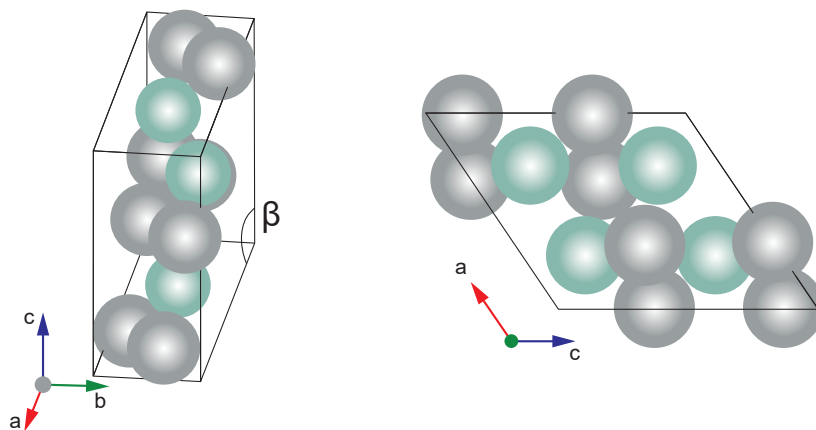
1. Определите зашифрованные вещества, напишите уравнения реакций 1 и 2.
2. Дайте веществу **C** тривиальное название.
3. Назовите хотя бы 3 катализатора реакции 1.
4. Назовите реакцию, описанную в задаче (по фамилиям ученых, открывших ее в 1973 году).
5. Предположите, какими частицами обусловлена окраска второго и третьего стакана на рисунке.

Окраска раствора, содержащего 6 веществ, взятых для опыта, изменялась периодически от бесцветной к оранжево-желтой, затем к синей, после чего обесцвечивалась вновь.

Задача 3. Печальная Луна

**Анжелика
Воропаева**

Минерал N (образован элементами A и B) был найден на Алтае в 19 веке. Известно, что его плотность составляет 8.41 г/см^3 , $a = 8.09 \text{ \AA}$, $b = 4.48 \text{ \AA}$, $c = 8.96 \text{ \AA}$, $\beta = 123.33^\circ$, сингония моноклинная. Структура представлена на рисунке ниже в двух проекциях.



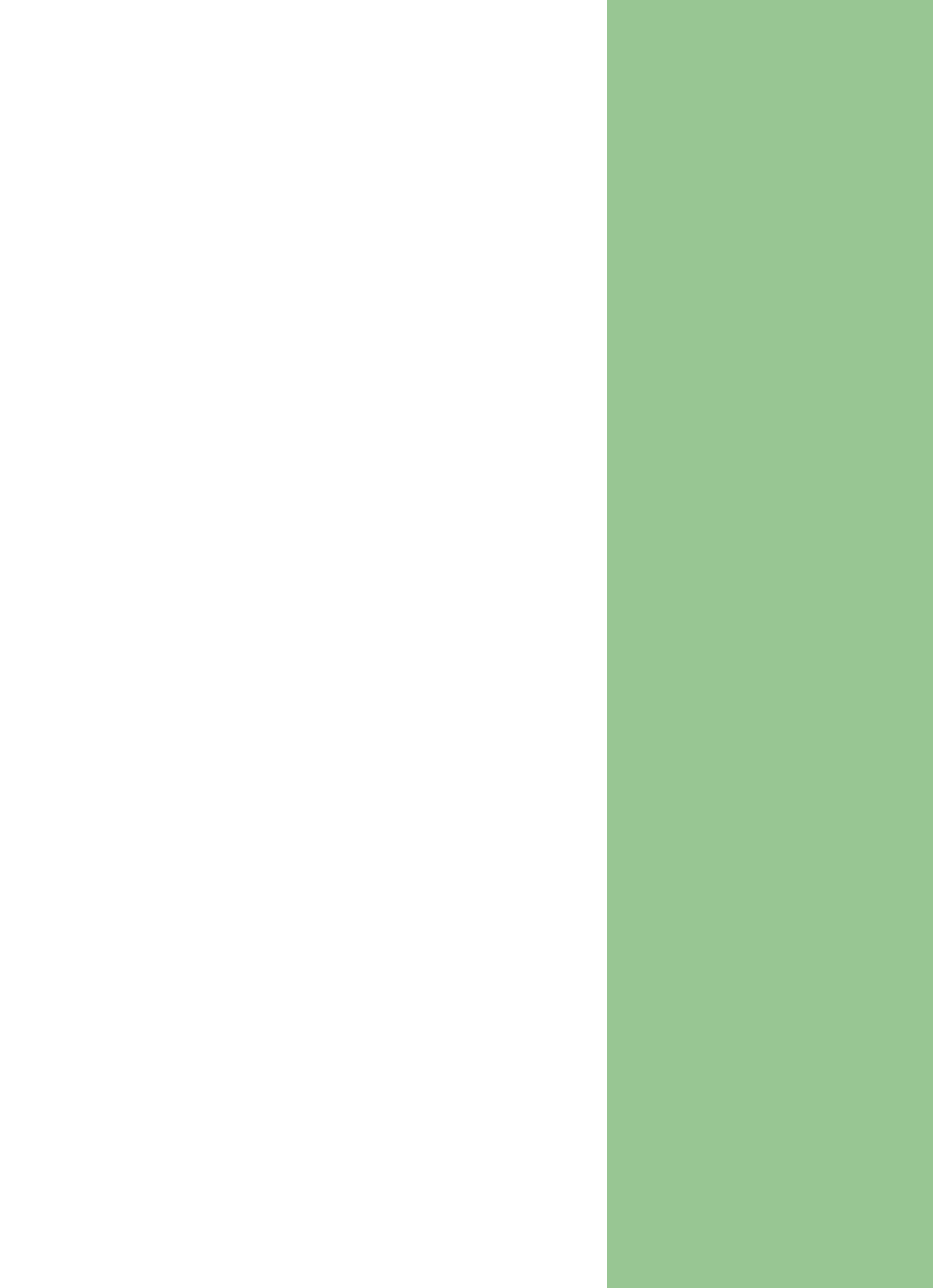
1. Определите неизвестный минерал, если при извлечении металла из этого минерала с суммарным выходом 60% из 130 кг минерала получается 49 кг металла.
2. Предложите методику получения простых веществ из данного минерала.

**Сириус — это новые знакомства,
постоянные эмоции, классные
преподаватели, мотивация для "ботанья"**

Смирнова Соня, Санкт-Петербург

**Для меня центр Сириус — это как глоток
свежего воздуха: благодаря общению
с ребятами и преподавателями появляется
мощнейшая мотивация прокачивать себя
и свои знания**

Фазыльянова Айсылу, Уфа





Необычные соединения серебра

Дроздов Андрей Анатольевич

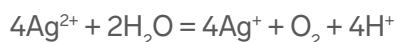
руководитель IX химической образовательной программы,
доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Андреев Максим Николаевич

методист ГАОУ ДПО ЦПМ, кандидат химических наук

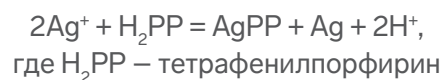
Серебро – переходный металл, это самый известный из *d*-металлов второго переходного ряда. В химических соединениях серебро чаще всего проявляет степень окисления +1, соответствующую полностью заполненной *d*-оболочке предвнешнего слоя. Более высокие степени окисления (+2, +3) могут быть стабилизированы в комплексах (+2) или в соединениях с кислородом или фтором.

Электролитическим окислением охлажденного раствора перхлората, фторида или тетрафторбората серебра с платиновыми электродами в зависимости от силы тока и длительности электролиза получены высшие оксиды Ag₂O₃ и Ag₃O₄ в виде темного налета на аноде, который отделяли механически. При электролизе кипящего раствора на аноде образуется оксид AgO. Все эти вещества являются сильными окислителями. При действии холодной азотной кислоты они образуют темно-коричневые растворы, содержащие ионы Ag²⁺. Эти растворы неустойчивы при хранении, они постепенно обесцвечиваются и выделяют кислород:



Ионы Ag²⁺, подобно ионам Cu²⁺, имеют электронную конфигурацию *d*⁹, для них типично искаженно-октаэдрическое или плоско-квадратное окружение. Серебро(+2) удается стабилизиро-

вать в комплексах с π-дативными лигандами, такими как 2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин, а также порфиринами. Порфириновый лиганд, будучи плоским, совсем не подходит для серебра(+1), но идеален для серебра(+2). Именно поэтому при кипячении раствора ацетата серебра и порфирина в пиридине происходит диспропорционирование:



Ион серебра(+2) стабилизируется в плоско-квадратном окружении четырех атомов азота порфиринового кольца:

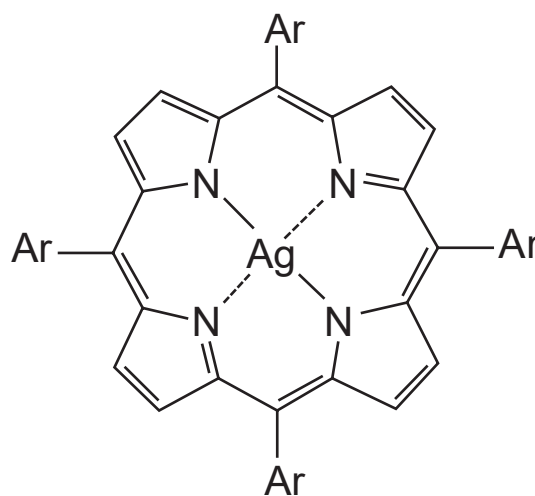
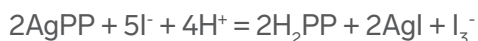


Рис. 1. Структура комплекса AgPP

Порфириновые комплексы серебра(+2) обладают высокой устойчивостью, для их разрушения используют азотную кислоту или иодид-ионы:



Структура оксида Ag_2O_3 представляет собой трехмерный каркас, образованный квадратами $[\text{AgO}_4]$, соединенными общими вершинами и находящимися под разными углами друг к другу (рис. 2).

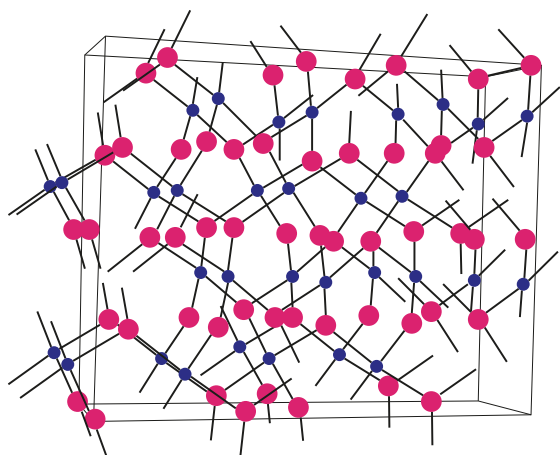


Рис. 2. Структура оксида Ag_2O_3

Оксиды Ag_2O_3 и Ag_3O_4 при нагревании до 50°C превращаются в AgO , который разлагается при чуть более высокой температуре. Эта фаза, в отличие от двух других изучена лучше. Из ее диамагнитных свойств следует, что она не содержит ионов Ag^{2+} . В структуре этого вещества присутствуют два типа атомов серебра: $\text{Ag}(+1)$ с линейной геометрией $[\text{OAgO}]$ и $\text{Ag}(+3)$, находя-

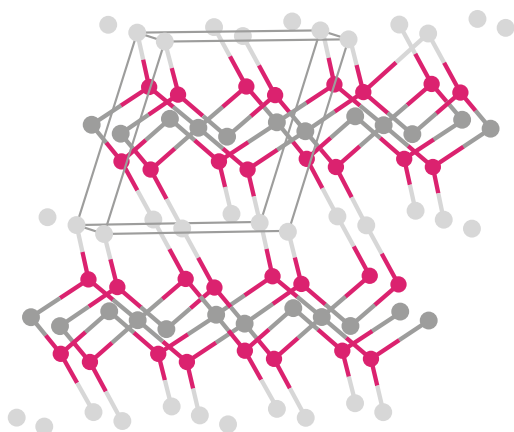


Рис. 3. Структура оксида AgO

щиеся в плоско-квадратном окружении из атомов кислорода $[\text{AgO}_4]$ (рис. 3).

При нагревании до $100 - 200^\circ\text{C}$ оксид AgO превращается в Ag_2O , который разлагается до металла при 400°C .

При анодном окислении солей серебра наряду с высшими оксидами образуются соединения включения общей формулой $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$, где $\text{X} = \text{HF}_2, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ (рис. 4). В их структуре присутствуют кубо-октаэдрокваэдры («клетки») Ag_6O_8 , образующие гранецентрированную кубическую ячейку, отдаленно напоминающую цеолит и содержащие внутри себя анион, а также расположенные в пустотах между ними ионы серебра. Каждая клетка $[\text{Ag}_6\text{O}_8]$ формально имеет нейтральный заряд и образована атомами серебра в различных степенях окисления.

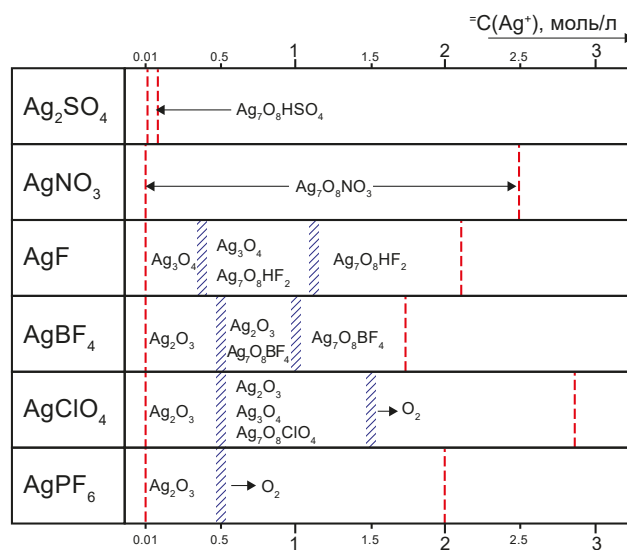
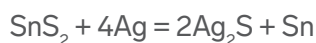


Рис. 4. Продукты анодного окисления солей серебра

Сульфид серебра Ag_2S существует в виде трех полиморфных модификаций: моноклинной ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, минерал акантит, устойчив ниже 179°C), кубической объемно-центрированной ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, минерал аргентит, устойчив выше 179°C) и высокотемпературной (выше 586°C) гранецентрированной кубической γ -формы. Все они имеют черную окраску, обладают полупроводниковыми свойствами. Сульфид серебра настолько мало-

растворим в воде, что может быть получен действием серебра на сульфид олова:



Получается, что серебро в присутствии сульфид-ионов вытесняет более активный металл – олово. Высокое сродство серебра к сере приводит к потемнению серебряных изделий на воздухе, содержащем даже ничтожное количество сероводорода. Чтобы этого не происходило, было предложено помещать в витрины с серебряными предметами трубки, набитые влажным оксидом серебра, которые необратимо связывают весь сероводород и не дают серебру окислиться.

Из водных растворов сульфид серебра удается получить в виде различных наноструктур. Так, осаждение сульфидом натрия из раствора нитрата серебра в присутствии трилона Б приводит к образованию сферических наночастиц Ag_2S размером 50 – 100 нм. А в присутствии лиганда, обладающего восстановительными свойствами, например, цитрат-ионов, возможно образование гетероструктур, в которых часть серебра находится не в виде Ag_2S , а восстановлена до металла.

В природе серебро чаще всего встречается как раз в виде сульфидных руд.

Сульфид серебра благодаря низкому значению произведения растворимости не реагирует с разбавленными растворами кислот. Однако он может быть растворен в концентрированном растворе нитрата серебра. Со временем из этого раствора выделяются кристаллы $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$. Другим способом получения этого вещества служит пропускание паров сероуглерода через концентрированный раствор нитрата серебра. В структуре этого вещества нитрат-ионы находятся в пустотах трехмерного каркаса, образованного атомами серебра и серы. Близкие соединения получены и с аналогами серы – селеном и теллуром. Примером служит вещество $[\text{Ag}_8\text{Te}](\text{NO}_3)_6$.

Изучением этих соединений занимается научная группа профессора А.В. Шевелькова на Химическом факультете МГУ.

Тиосульфат серебра представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде, но легко переходящий в раствор при избытке тиосульфат-ионов. При хранении на свету он постепенно разлагается в соответствии с уравнением



В избытке реагента он легко переходит в раствор в виде тиосульфатных комплексов. При растворении осадка хлорида серебра в насыщенном растворе тиосульфата аммония выделены бесцветные кристаллы $(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, имеющие форму, близкую к октаэдрической. Комплексный анион в них состоит из центрального атома серебра, координированного четырьмя атомами серы четырех различных тиосульфатных групп, расположенных в вершинах тетраэдра. Анион $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ известен в кристаллической структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$. Это вещество было выделено в виде желтых игольчатых кристаллов, полученных методом встречной диффузии растворов нитрата серебра и сульфата тетраамминникеля в раствор тиосульфата натрия. В структуре этого вещества серебро координировано тиосульфатными группировками таким образом, что каждый ион Ag^+ оказывается в тетраэдре из четырех атомов серы (рис. 5).

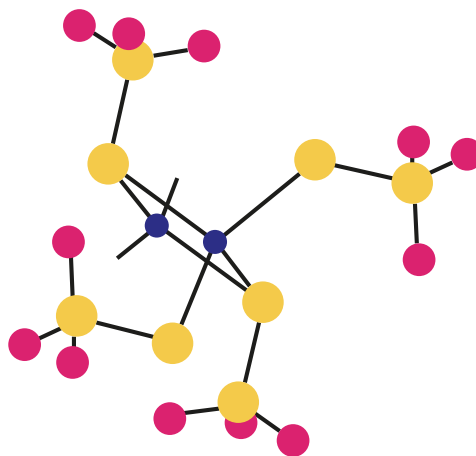


Рис. 5. Строение аниона $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$

Задание: для каждой структуры запишите формулу аниона, обозначив галоген X

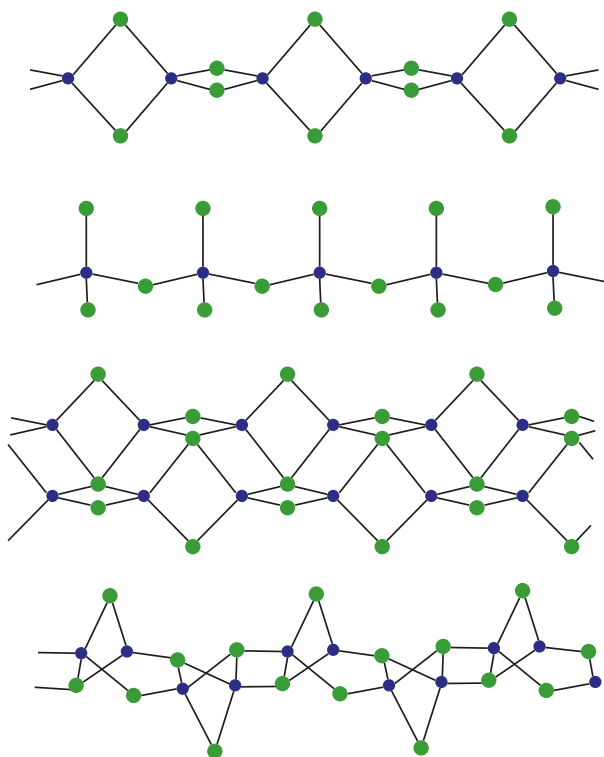


Рис. 8. Структура различных полианионных галогенидных комплексов серебра(+1) с координационным числом 4.

Интересным примером кубаноподобной «клетки» является структурный фрагмент $[Ag_4I_4]$ в соединении $Hmta[(Hmta)Ag_4I_4]$, где $Hmta$ – гексаметилентетрамин (рис. 9). Это вещество обладает люминесценцией, длина волны которой изменяется при нагревании (такое свойство называют термохромизмом).

Обнаружено, что координационное число серебра в галогенидном комплексе определяется не только природой аниона, но и его концентрацией в растворе. Для получения комплексов с координационным числом 4 обычно используют растворы галогенидных солей с концентрацией 10 М и выше. Именно так получают соли $Cs[AgI_2]$ и др.

Аналогичная тенденция к увеличению координационного числа до 4 свойственна и галогенидным комплексам меди(+1). Это открывает путь синтеза полиядерных биметаллических комплексов.

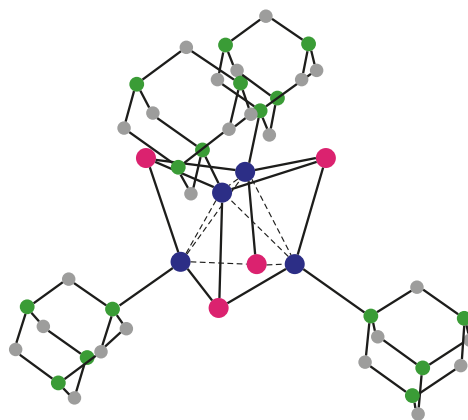
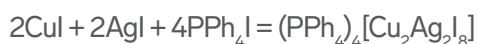


Рис. 9. Кубаноподобная клетка $[Ag_4I_4]$ в окружении молекул гексаметилентетрамина

Например, из раствора иодидов меди и серебра в ацетонитриле кристаллизуется комплекс:



Атомы меди в нем имеют координационное число 3, а атомы серебра находятся в окружении четырех атомов иода. Интересно, что золото(+1), в отличие от меди и серебра, предпочитает моноядерные комплексы с линейной геометрией. Это объясняется релятивистскими эффектами – увеличением размера $5d$ -орбитали и сжатием $6s$ -орбитали, что приводит к увеличению вклада d -орбитали в связывание $Au-X$ (X – галоген). А вот аммиачные комплексы серебра содержат линейный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, который известен в составе различных солей, например, $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$, $[Ag(NH_3)_2][Ag(NO_2)_2]$. На основе некоторых из них недавно предложено создавать материалы для нелинейной оптики. Комплекс серебра, содержащий три молекулы аммиака, удалось выделить только из жидкого аммиака. При работе с аммиачными растворами оксида серебра (+1) необходимо помнить, что при длительном хранении они разрушаются, выделяя черный взрывчатый осадок нитрида серебра Ag_3N иногда в смеси с оксидом. Это говорит о том, что атом серебра благодаря набору d -орбиталей способен активировать связи N–H в координированном аммиаке и вызывать их разрыв, приводящий к депротонированию аммиака и образованию нитрида. Напомним, что натрий, реагируя с жидким аммиаком, отнимает от него только один атом водорода, образуя амид $NaNH_2$.

**Химия — это очень интересный
предмет, можно много узнать
об элементах, о разных видах задач**

Муталов Ильяс, Уфа

**Сириус открыл мне глаза на новые
специальности и возможности
развития как учёного**

Кошлань Виктор, Симферополь





Химия серебра

Колмаков Илья Геннадиевич

студент Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
преподаватель IX образовательной программы

Немного о серебре

Серебро известно человеку с глубокой древности. В самородном виде серебро встречается значительно реже, чем его «соседи» по группе: медь и золото, поэтому изначально оно ценилось дороже золота. Большие ресурсы серебра долгое время были недоступны миру, пока не был изобретен метод добычи металла из руд. В природе серебро распространено в виде сульфидных руд, самой важной из которых является аргентит Ag_2S , или «серебряный блеск» [1,2].

Химический символ Ag , соответствующий серебру, происходит от латинского слова *argentum*, которое, в свою очередь, произошло от греческого *argyros* – белый, блестящий [1].

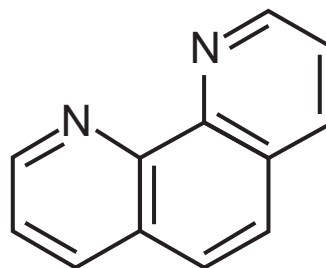
Серебро в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, для него наиболее характерна степень окисления +1 с конфигурацией d^{10} в линейном и тетраэдрическом окружении. Стабильность данной степени окисления обусловлена заполненным d -подуровнем. Также получены соединения, где серебро проявляет степени окисления +2 и +3, что соответствует конфигурациям d^9 и d^8 с геометрией плоского квадрата [2].

Серебро в степени окисления +2 обычно стабилизируется в комплексных соединениях с азотдонорными лигандами: пидирином,

2,2'-бипиридилем и фенатролином. Интересно, что в настоящее время существует несколько публикаций об изучении порфиринового комплекса серебра (II) в качестве потенциального противоракового агента [2,3].

При выполнении практикума основой для проведения большинства опытов является AgNO_3 – нитрат серебра (I), белого цвета кристаллы. Данная соль имеет значительно высокую растворимость в воде. Так, при 20°C растворимость соли составляет 227.9 г AgNO_3 на 100 г воды. Плотность раствора составляет 4.352 г/мл. Тогда для приготовления 100 мл насыщенного раствора нитрата серебра (I) необходимо взять 302.5 г кристаллов AgNO_3 и 132.7 г воды. Раствор имеет слабокислую реакцию среды (рН приблизительно равен 5.5-6).

Также в практикуме используется гетероциклическое соединение *o*-фенатролин (phen), данное соединение является распространенным реагентом для проведения качественных реакций в неорганической химии. Структура данного соединения:



Практикум

Опыт 1. Получение кристаллов серебра

В раствор AgNO_3 поместите зачищенную медную пластинку. Реакция обмена происходит сразу же, пластинка покрывается сначала мелкими и тонкими иглами кристаллов серебра, затем кристаллы растут, а раствор приобретает характерную для аквакомплексов меди голубую окраску (рис. 1).

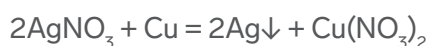


Рис. 1. Постепенный рост кристаллов серебра на медной пластинке

Опыт 2. Растворение серебра

При проведении данного опыта необходимо работать под тягой, для опыта с плавиковой кислотой используйте пластиковый стакан.

2.1. К полученным и промытым кристаллам серебра из опыта 1 добавьте концентрированную азотную кислоту. Реакция легко протекает даже без нагревания: серебро растворяется и выделяется бурый газ (рис. 2).

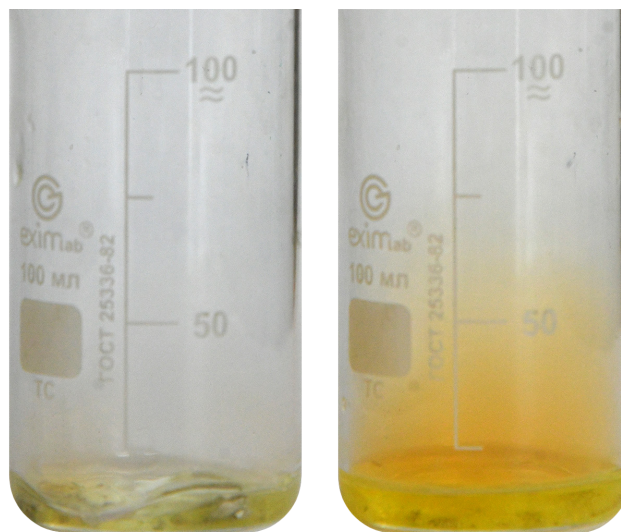


Рис. 2. Взаимодействие серебра с концентрированной азотной кислотой



2.2. Добавьте к полученным в опыте 1 кристаллам серебра плавиковую кислоту и концентрированную перекись водорода. Реакция протекает без нагревания. Серебро растворяется несколько медленнее, чем при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой. Также наблюдается выделение кислорода, поскольку серебро катализирует разложение перекиси.



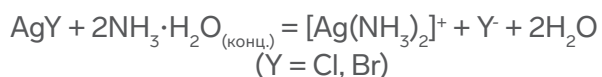
Опыт 3. Получение галогенидов серебра (I) и изучение их химических свойств

3.1. Приготовьте три пробирки с раствором AgNO_3 . Добавьте в пробирки к нитрату серебра (I) хлорид, бромид и иодид натрия. В каждой из пробирок выпадает осадок (рис. 3) галогенида серебра. Хлорид серебра (I) творожисто-белый, бромид – бледно-желтый, иодид – светло-желтый.



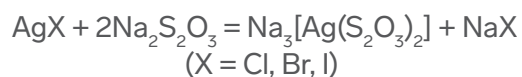
3.2. Добавьте к каждому из галогенидов

серебра (I) концентрированный раствор аммиака. Хлорид легко растворяется в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц.})}$, бромид растворяется с трудом, иодид серебра не растворяется совсем. Аммиачный комплекс серебра (I) — бесцветный.



Аналогично предыдущему опыту, добавьте к каждому из галогенидов серебра (I)

раствор тиосульфата натрия. В данном опыте все осадки растворяются с образованием бесцветного тиосульфатного комплекса серебра (I).



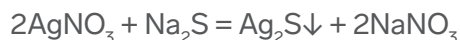
Интересно, что в литературе описано осаждение тиосульфатного комплекса серебра (I) в виде $\text{K}_{10}[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8]$.



Рис. 3. Осадки хлорида, бромиды и иодида серебра (I) (слева направо)

Опыт 4. Получение нерастворимых солей серебра (I)

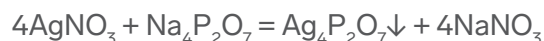
4.1. К раствору AgNO_3 добавьте по каплям Na_2S . Полученная взвесь сульфида серебра (I) имеет черную окраску (рис. 4).



4.2. Добавьте к раствору гидрофосфата натрия несколько капель нитрата серебра (I). Образуется ярко-жёлтый, даже лимонный осадок фосфата серебра (рис. 5 и 6, фосфат серебра дан в сравнении с иодидом). Средний фосфат натрия не используется во избежание гидролиза Na_3PO_4 и последующего осаждения смеси осадков, состоящей из оксида и фосфата серебра (I).



При добавлении к раствору нитрата серебра (I) пиррофосфата натрия образуется белый осадок (рис. 7).



4.3. Приготовьте три пробирки с раствором AgNO_3 . Добавьте к нитрату серебра (I) карбонат, сульфит и сульфат натрия по каплям. С карбонатом серебро дает белого цвета осадок, не растворяющийся в избытке Na_2CO_3 , с сульфитом серебро также дает белый осадок, который растворяется в избытке Na_2SO_3 . Вероятно, идет образование комплексного аниона $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ или $[\text{Ag}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [2]. Сульфат серебра выпадает в виде белого осадка и не растворяется в избытке Na_2SO_4 (рис. 8).

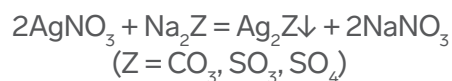


Рис. 4. Сульфид серебра (I)



Рис. 5. Фосфат серебра (I)



Рис. 6. Иодид серебра (I)

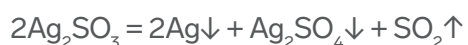


Рис. 7. Пиррофосфат серебра (I)

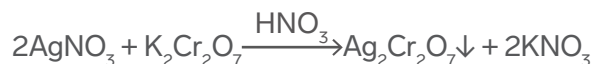


Рис. 8. Сульфит серебра (I) и его растворение в избытке сульфита натрия (слева), карбонат и сульфит серебра (I) (справа)

Если же погреть Ag_2SO_3 , этот осадок будет разлагаться с выделением газа и образованием темно-серой смеси осадков сульфата серебра (I) и серебра (0) (рис. 9).



4.4. К подкисленному азотной кислотой раствору нитрата серебра (I) добавьте по каплям раствор дихромата калия. Образуется темно-красный осадок дихромата серебра (I) (рис. 10).



Если же к аммиачному раствору нитрата серебра добавить по каплям раствор дихромата калия, а далее кипятить полученную смесь, образуется оранжево-красный осадок хромата серебра (I) (рис. 11).

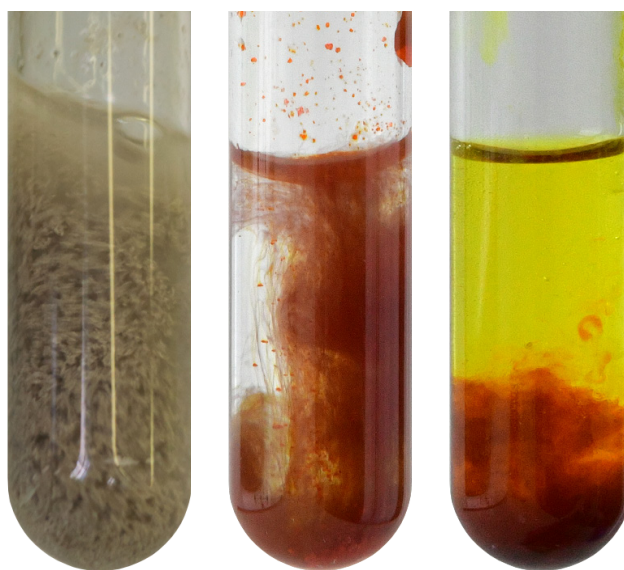
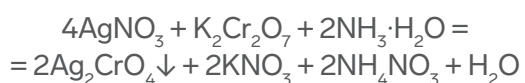


Рис. 9. Продукты разложения сульфита серебра (I)

Рис. 10. Осадок дихромата серебра (I)

Рис. 11. Осадок хромата серебра (I)

Опыт 5. Получение оксида серебра (I)

Добавьте к раствору нитрата серебра (I) раствор гидроксида натрия по каплям. Образуется бурно-коричневая взвесь оксида серебра (I), легко растворяющаяся в концентрированном растворе аммиака (рис. 12).

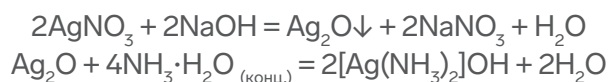


Рис. 12. Получение оксида серебра (I) и его растворение в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц.})}$

Опыт 6. Взаимодействие серебра (I) с кровяными солями

Добавьте к насыщенному раствору нитрата серебра (I) по каплям желтую кровяную соль. Проведите аналогичный опыт с красной кровяной солью, сравните цвета осадков: гексацианоферрат(II) серебра (I) оранжево-персикового цвета, гексацианоферрат(III) серебра (I) красно-оранжевого цвета (рис. 13).

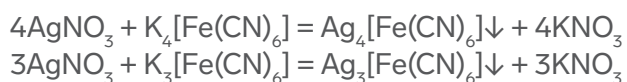
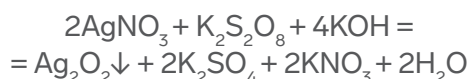


Рис. 13. Осадки соли серебра (I) с желтой (слева) и красной (справа) кровяными солями

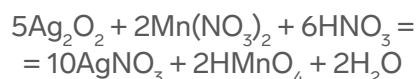
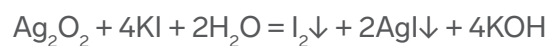
Опыт 7. Получение оксида серебра (I, III)

Добавьте к раствору нитрата серебра (I) пару капель щелочи и пероксодисульфата калия до образования серо-чёрной взвеси. Полученную серо-черную (рис. 14) взвесь отделите и разместите в 2 пробирки.



Добавьте к первой пробирке раствор иодида калия, ко второй – подкисленный раствор нитрата марганца (II). В первом случае наблюдается выпадение бурого осадка –

иода вместе с частицами иодида серебра (I), во втором случае раствор приобретает ярко-малиновую окраску из-за образования MnO_4^- (рис. 15, «чайный» цвет первого раствора возникает из-за образования I_3^-).



Попробуйте мысленно провести реакции взаимодействия Ag_2O_2 с HNO_3 (разб.) и с HCl (конц.). Предскажите продукты взаимодействия.



Рис. 14. Оксид серебра (I, III)

Рис. 15. Взаимодействие Ag_2O_2 с KI (фото 1-4) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (фото 5)

Опыт 8. Получение пероксодисульфата ди(о-фенатролин)серебра (II)

Добавьте к раствору AgNO_3 несколько капель о-фенатролина до образования желтого осадка. При добавлении к полученной взвеси персульфата калия цвет осадка меняется на шоколадно-коричневый из-за образования комплекса серебра (II) (рис. 16).

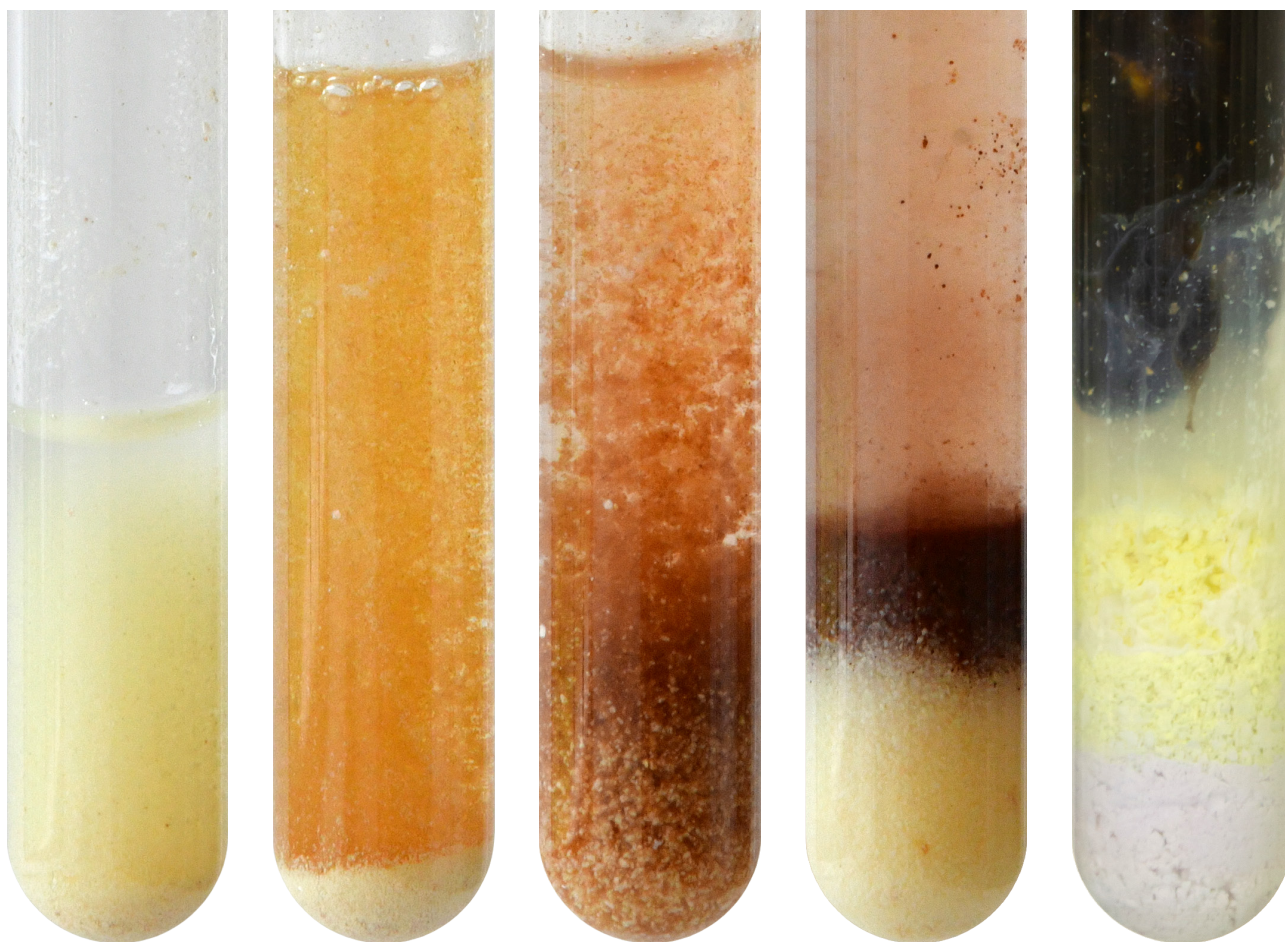
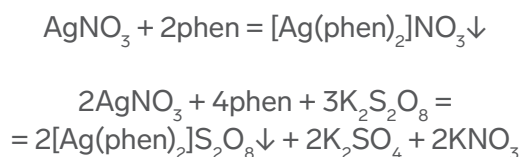


Рис. 16. Образование о-фенатролинового комплекса серебра (I) и его переход в комплекс серебра (II) (фото 1-3). Комплекс серебра (II) — коричнево-шоколадный осадок сверху и серебра (I) — светло желтый осадок снизу (фото 4)

Опыт 9 (дополнительный). Взаимные превращения солей серебра

Основываясь на произведениях растворимости солей серебра, можно получить «химическую радугу». Добавьте к насыщенному раствору нитрата серебра (I) хлорид натрия, дождитесь осаждения хлорида серебра (I), далее добавьте несколько капель иодида натрия, также дождитесь осаждения соли серебра. Добавьте к остатку в пробирке Na_2S , дождитесь осаждения черного сульфида серебра (рис. 17).

Рис. 17. Осадки солей серебра (I) снизу-вверх: хлорид, иодид, сульфид

Список литературы

[1] Гринвуд, Н. и Эрншо, А., 2008. Химия элементов.

[2] Дроздов, А.А., В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов 2007. Неорганическая химия, т.3 кн.2 «Химия переходных элементов» под ред. Ю.Д. Третьякова.

[3] Tovmasyan, A., Babayan, N., Poghosyan, D., Margaryan, K., Harutyunyan, B., Grigoryan, R., Sarkisyan, N., Spasojevic, I., Mamyán, S., Sahakyan, L. and Aroutiounian, R., 2014. Novel amphiphilic cationic porphyrin and its Ag (II) complex as potential anticancer agents. Journal of inorganic biochemistry, V. 140, pp.94-103.

Справочные данные

Растворимость AgNO₃ в г/100 г воды:

0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	40°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
125.2	125.2	125.2	125.2	125.2	405.1	465.0	541.0	635.3	747.5	900.0

Произведения растворимости некоторых солей серебра при 20-25°C

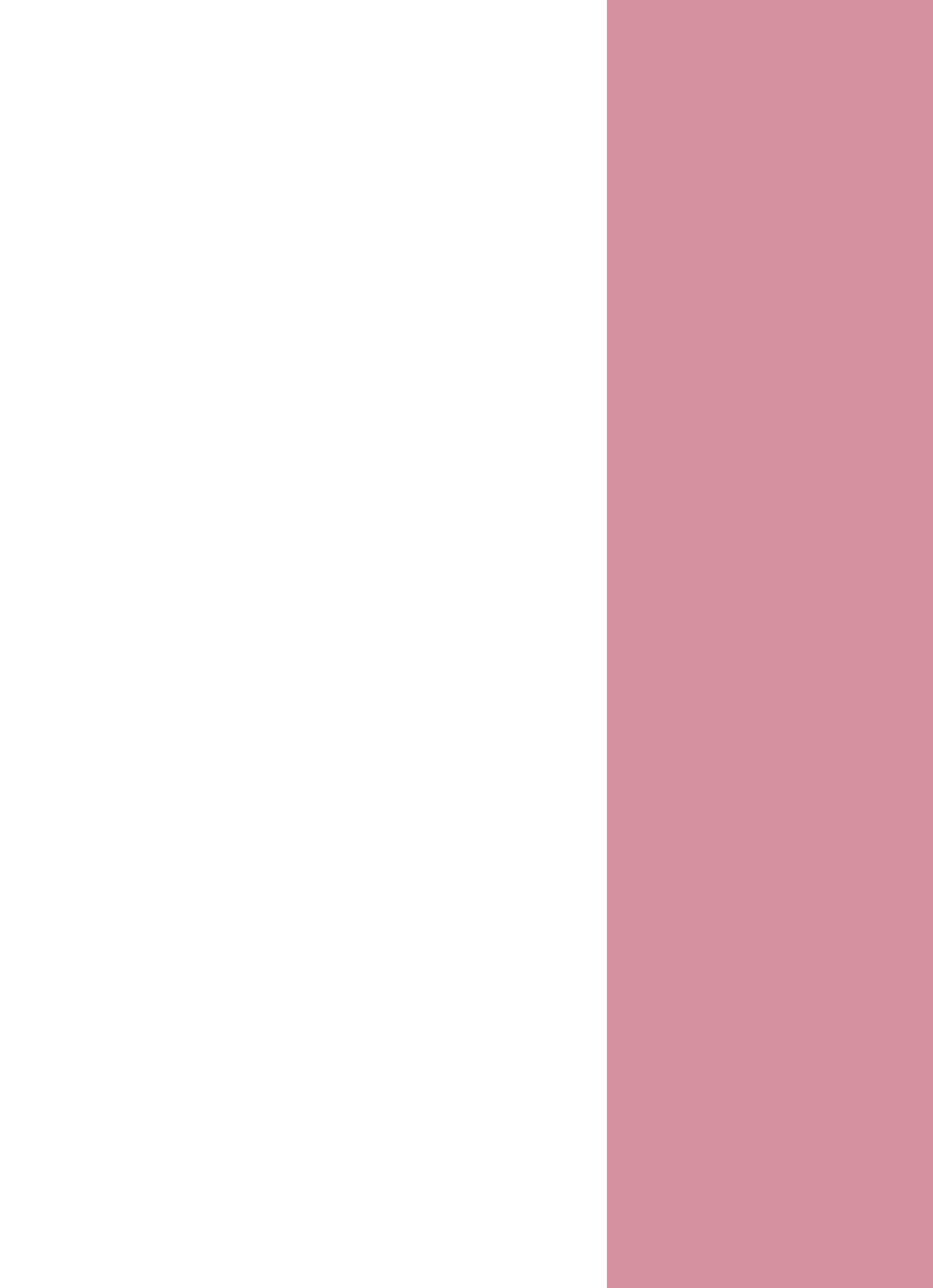
Вещество	ПР	рПР
Ag ₂ CO ₃	1.2·10 ⁻¹²	11.09
Ag ₂ PO ₄	1.3·10 ⁻²⁰	19.89
Ag ₂ S	6.3·10 ⁻⁵⁰	49.2
AgCl	1.78·10 ⁻¹⁰	9.75
AgBr	5.3·10 ⁻¹³	12.28
AgI	8.3·10 ⁻¹⁷	16.08
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1.1·10 ⁻¹²	11.95
Ag ₂ CrO ₄	1.0·10 ⁻¹⁰	10

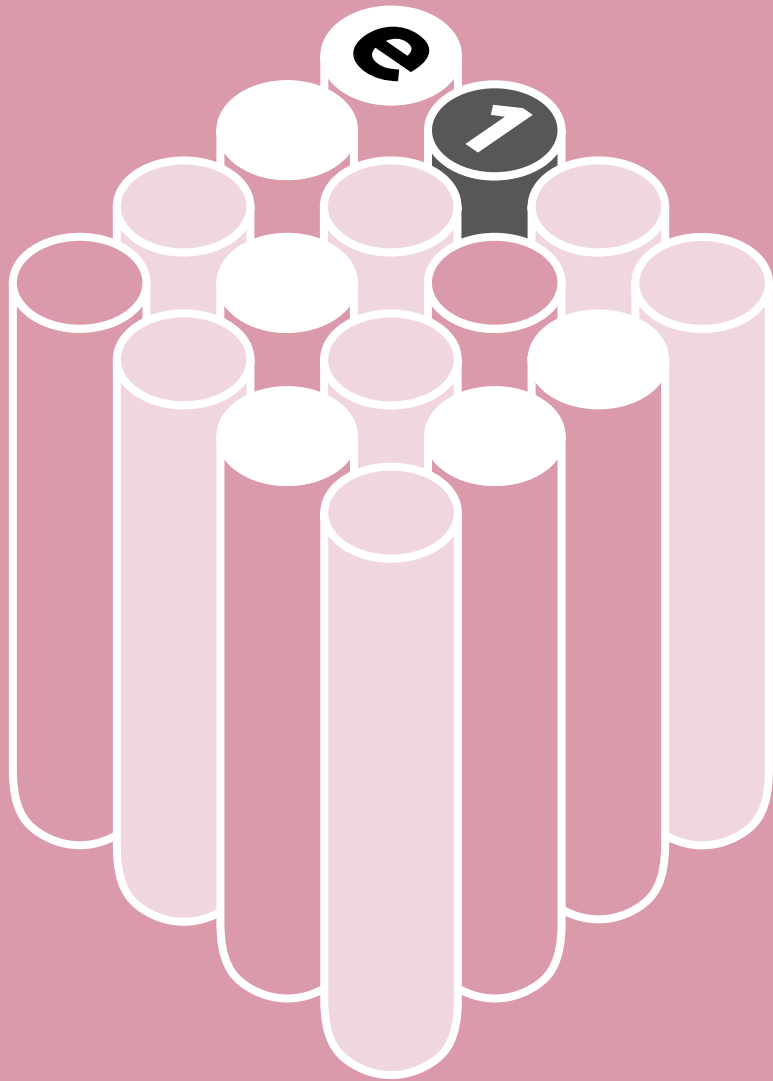
**В Сириусе моя любовь к химии
была возведена в n -ю степень,
где n стремится к бесконечности**

Воропаева Анжелика, Магнитогорск.

Титрование — это не вся химия

Нуритдинов Марсель, Сарапул





История одного предмета

Семёнова Елизавета Дмитриевна

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

Ратников Денис Сергеевич

преподаватель IX образовательной программы, педагог АНО школы ЦПМ

В керамической лаборатории, организованной в рамках химической смены, школьники с помощью преподавателей МГУ им. М.В. Ломоносова и МГХПА им. С.Г. Строганова знакомятся с основными этапами создания керамического изделия.

Создание предмета начинается с краткого экскурса в понятие керамика как материала, его свойств, состава и основных особенностей. Процесс изготовления состоит из нескольких обязательных стадий:

- Изготовление модели
- Изготовление формы из гипса
- Литье в гипсовую форму
- Утепленный обжиг
- Изготовление проб глазурей с красителями
- Глазурование
- Политой обжиг

Работа керамической лаборатории сосредоточена на создании функциональных и тиражируемых форм, удобных для декорирования кристаллическими глазурями. И изучении различных составов виллемитовых глазурей, в которых происходит кристаллизация ортосиликата цинка.

Для достижения поставленных задач, необходимым вспомогательным материалом является гипс. Из него изготавливаются модели будущих изделий и формы для литья. На сегодняшний день гипс единственный вспомогательный материал для литья тиражных изделий на производстве: удобный в работе, подходит для многократного использования, впитывает воду из литьевой массы.

Из строительного гипса (прочностью Г-16, Г-6 или их смесью) на гипсомодельном станке вытачивается модель в соответствии с заранее подготовленным эскизом-чертежом.

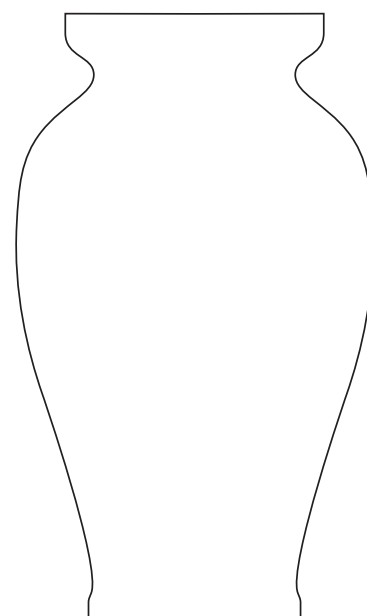


Рис. 1. Эскиз вазы

Станок похож одновременно на токарный для работы с деревом и на гончарный круг, вытачивание происходит вертикально (рис. 2).

Для создания модели строительный гипс смешивается с водой в пластиковой емкости с плоским дном, которую называют «гипсовка». Тщательно перемешанный раствор заливается на станок в подготовленное ограниченное пространство, получается цилиндр, от которого отсекается лишнее. Смешивание воды и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ запускает кристаллизацию $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В течение 15-20 минут смесь начинает затвердевать. За это время необходимо успеть придать цилиндру форму будущего изделия. А затем, когда гипс уже полностью твердый, проработать форму более тщательно. (рис. 3)

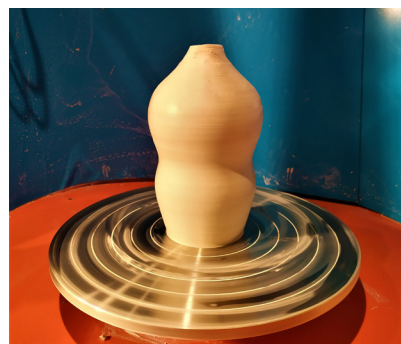


Рис. 2. Гипсомодельный станок

Далее модель подготавливается к снятию гипсовой формы: сначала ее необходимо визуально разделить на части (чаще всего получается на четыре: две боковые, дно и литевая часть-литник), а затем последовательно заливать каждую часть, называемую куском формы. Для формирования ограничительных стенок-обечаек- используется пластичная глина и деревянные, пластиковые дощечки, картонки. Во избежание склеивания модели и формы и ее кусков между собой, модель необходимо тонким слоем покрыть разделительным составом. Смазка состоит из хозяйственного мыла, машинного бытового масла и воды. После полного «схватывания» гипса извлекается модель (рис. 4), форма разбирается и отправляется в сушильный шкаф, где поддерживается температура 60°C и низкая влажность. Сушить форму можно и естественным путем, но это займет гораздо больше времени, что еще больше растянет процесс изготовления фарфорового изделия, декорированного кристаллической глазурью.



Рис. 3. Модель вазы



Рис. 4. Гипсовая форма

Процесс литьевого формования изделий в керамической мастерской в Сириусе организован в соответствии с лабораторными условиями, требует полностью ручного обслуживания. На предприятиях, в производстве литье простых форм доверяется роботам, но сложные скульптуры, образцы или многочастные предметы также формуются вручную: сперва керамическая масса - шликер тщательно перемешивается и процеживается через сито, затем до краев заливается в сухую гипсовую форму через литьевое отверстие. Гипс – это пористый материал, который хорошо впитывает воду. Через несколько минут, в месте контакта шликера с гипсовой формой набирается стенка (гипс впитал воду из шликера). Далее шликер выливают из формы.



Рис. 5. Сушё в гипсовой форме

Сухое фарфоровое изделие очень хрупкое (рис. 5), легко можно разломать и тонкий черепок неравномерно намочив также неизбежно деформируется и растрескается. Для того, чтобы его укрепить и покрыть его глазурью требуется обжиг. Опытным путем мы установили, что для декорирования кристаллическими глазурями следует проводить уфельный обжиг на 1250 °С, в результате чего черепок изделий становится крепким и малопористым. Для других видов декорирования фарфоровых изделий, например, бесцветной глазурью (такие изделия — посуда в столовой) сперва обжигаются на 900 °С. Разница в том, что на эту более низкую температуру обжигаемое изделие стано-

вится крепче и не размокает, но и представляет собой несформированный очень пористый черепок. Пористость позволяет наносить глазурь не нагревая черепок он будет впитывать воду сам.

Кристаллические глазури, применяются в керамике в виде водной суспензии. Существует несколько методов глазурования: окувание, полива (обливание), напыление, покрытие кистью. В лаборатории мы практикуем их все, однако, преимущество за ручным покрытием кистью. Для наилучшего результата в «состав под кисть» добавляется 2% клея кмц — карбоксиметилцеллюлозы.

Политой обжиг, режим обжига Кристаллические глазури в отличие от остальных, требуют усложненного режима обжига. Сначала требуется нагрев до высокой температуры 1250°С чтобы получить расплав, в котором будут расти кристаллы Zn_2SiO_4 в диапазоне температур 1100 - 1000°С. Сейчас мы используем режим с 3 полками на температурах 1080°С, 1050°С, 1030°С (рис. 6) что приводит к образованию «трёхслойных» сферолитов.

В итоге, в лаборатории керамики представлено производство от химических веществ до готового изделия.

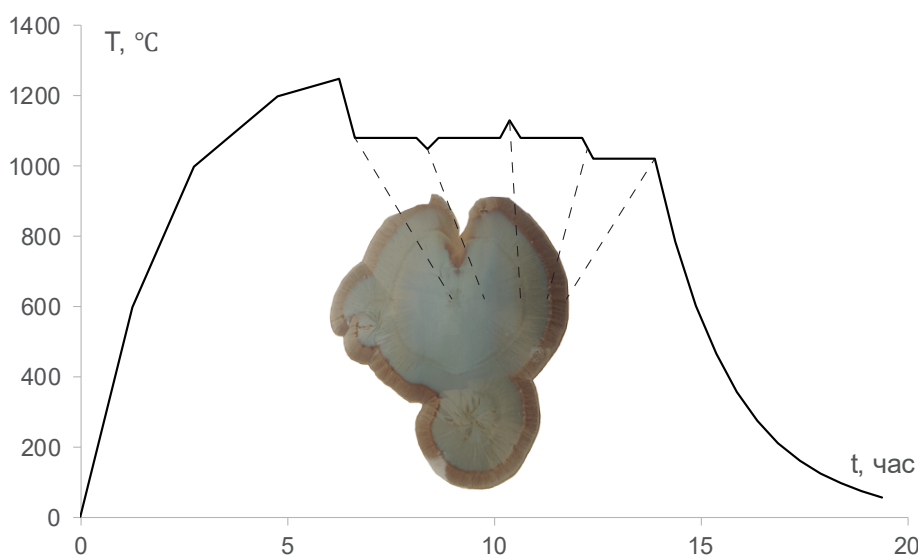
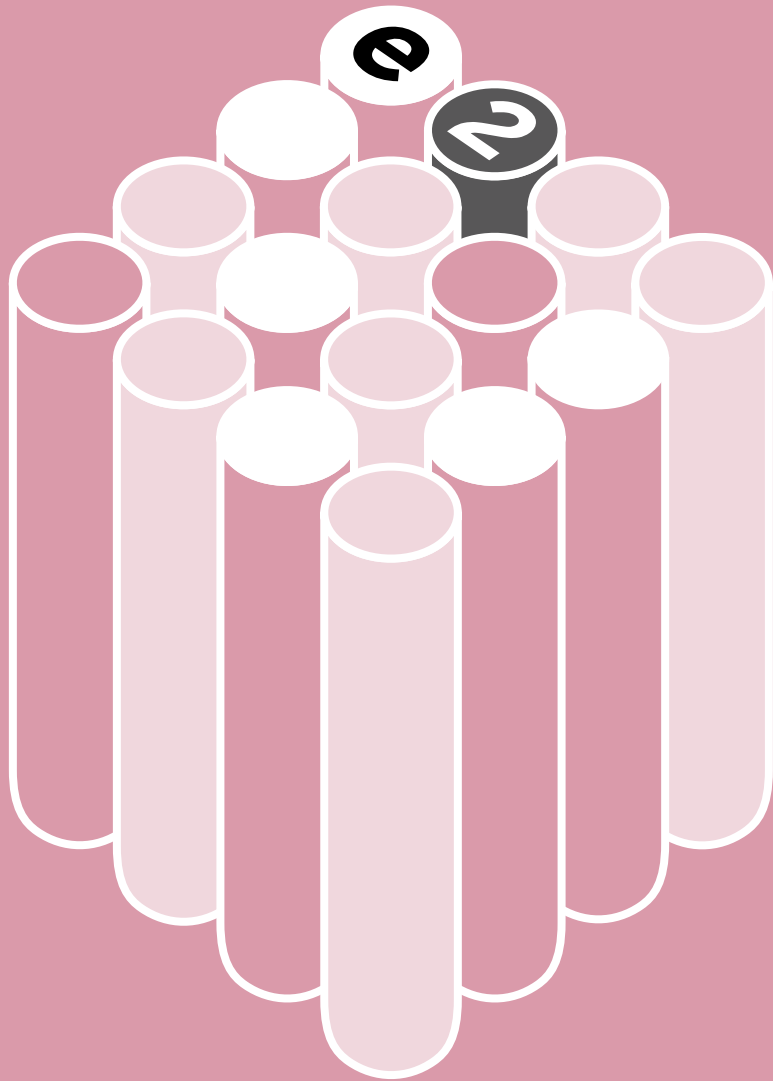


Рис. 6. Режим обжига



Серебро в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович

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

Три основные темы связывают элемент серебро и филателию – история, геология и культура.

Серебро – один из семи химических элементов, известных человечеству с глубокой древности. Это связано с тем, что серебро, хотя и является довольно редким элементом, но встречается в природе в самородном виде, иногда образуя очень крупные залежи. Именно поэтому с древних времен оно играло значительную роль в экономике и культурных традициях различных народов – из него изготавливали монеты, посуду (1, 2), религиозные предметы (3), украшения.

Богатые серебром руды были обнаружены в Центральной Европе еще в первом тысячелетии. После открытия и завоевания Америки множество самородков серебра было найдено на территории современных Перу, Чили, Мексики, Боливии (4, 5). Так, в Чили был обнаружен самородок в виде пластины массой 1420 кг. Многие химические элементы имеют «географические» названия, но есть одна страна, названная в честь химического элемента – Аргентина (1, 3).



Рис. 2. СССР, 1966, серебряный кувшин, марка из серии «Сокровища Эрмитажа»



Рис. 1. Аргентина, 2003, сахарница, марка из серии «Серебряная посуда»



Рис. 3. Аргентина, 2006, подсвечник, марка из серии «Религиозные предметы»

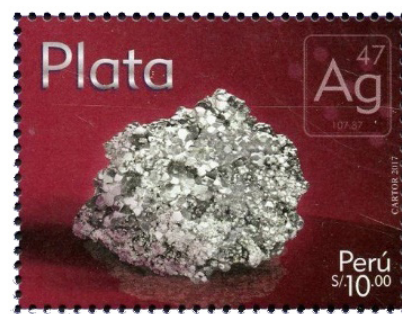


Рис. 4. Перу, 2018, серебряный слиток, марка из серии «Минералы Перу»



Рис. 5. Мексика, 1975, марка из серии «Мексиканский экспорт»



Рис. 6. Канада, 1978, добыча серебра в г. Кобальт



Рис. 7. Франция, 2016, серебряный слиток, марка из серии «Минералы»

Последние из самых крупных самородков серебра найдены уже в 20 в. в Канаде (город Кобальт, провинция Онтарио) (6). Это открытие вызвало в Канаде настоящий бум, названный впоследствии «серебряной лихорадкой». Цены на акции горной компании на Нью-Йоркской бирже после сообщения об открытии взлетели в десятки тысяч раз. Один из самородков, найденных в Кобальте, назвали «серебряный тротуар» – он имел длину 30 м. Из него было выплавлено около 20 тонн чистого серебра! Марка (6) хорошо передает атмосферу подземных работ по добыче серебра: высокотехнологичное оборудование и темное, тесное пространство, в котором приходится работать горнякам.

Самородное серебро (7, 8) находят редко; основная часть серебра в природе сосредоточена в минералах, которых известно более 50; в них серебро связано с серой, селеном, теллуrom или галогенами. Основной серебряный минерал – аргентит Ag_2S , к довольно распространенным минералам относятся двойные сульфиды – прустит Ag_3AsS_3 (9) и пираргирит Ag_3SbS_3 (10, 11). Последний из-за его характерного цвета и металлического блеска иногда называют «красным серебром». К сложным сульфидам относится также ленгенбахит, формула которого на корейской марке (12) записана как $\text{Pb}_{37}\text{Ag}_{77}\text{Cu}_6\text{As}_{23}\text{S}_{78}$.

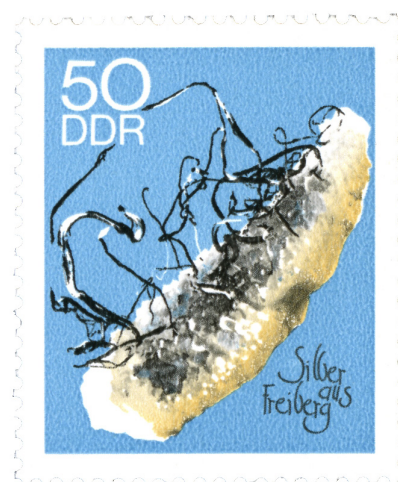


Рис. 8. ГДР, 1969, серебро, марка из серии «Минералы»



Рис. 9. ГДР, 1972, прустит, марка из серии «Минералы»



Рис. 10. Перу, 2002, пираргирит, марка из серии «Минералы»

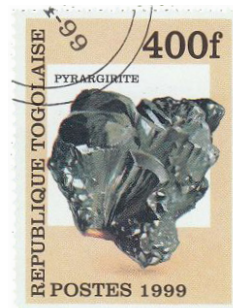


Рис. 11. Того, 1999, пираргирит, марка из серии «Минералы»



Рис. 12. КНДР, 1986, марка из серии «Минералы»

Как один из древнейших и хорошо изученных металлов, серебро играло большую роль в алхимии. Семи известным алхимикам металлам соответствовало 7 планет классической астрологии, которые «управляли» этими металлами. Серебру досталась Луна, символ которой – растущий месяц – и обозначал этот металл. В 1971 году в Чехословакии выпустили серию марок в честь Международного фармацевтического конгресса. На марке достоинством 1.80 крон (**13**) были изображены лекарственное растение, древние колбы и реторты. Самое интересное, что кроме них там же приведены целых 35 алхимических символов, среди которых не только элементы (Sb, Cu, Fe, Ag, Pb и S), но также вещества (воздух, вода, сулема, уксусная кислота, винная кислота) и посуда. На марке Германии (**14**), посвященной 500-летию основателя ятрохимии Парацельса, также приведены алхимические символы серебра и еще нескольких элементов.

Серебро – один из благородных металлов. Оно устойчиво на воздухе, не подвержено коррозии, пластично, поэтому нашло очень широкое применение в ювелирном деле. В России расцвет ювелирного искусства начался во второй половине XIX века, когда в Москве и Петербурге стали создаваться крупные ювелирные объединения, использующие новые приемы обработки драгоценных металлов. Некоторые фирмы, например, Сазикова, Овчинникова, Фаберже, стали всемирно известными. Многие из созданных ими украшений и других изделий из серебра стали настоящими произведениями искусства и нашли свое место в крупнейших музеях России, частности, в музеях Московского Кремля (**15-20**)

Из серебра изготавливают и некоторые марки, точнее их копии – так называемые реплики (**21**). Коллекционной ценности они, конечно, не имеют, но как сувенир или хороший подарок вполне подходят.



Рис. 15-20. Россия, 1993, серия марок и блок «Серебро в музеях Московского Кремля»



Рис. 13. Чехословакия, 1971, марка из серии «Лекарственные растения и древняя химическая посуда»



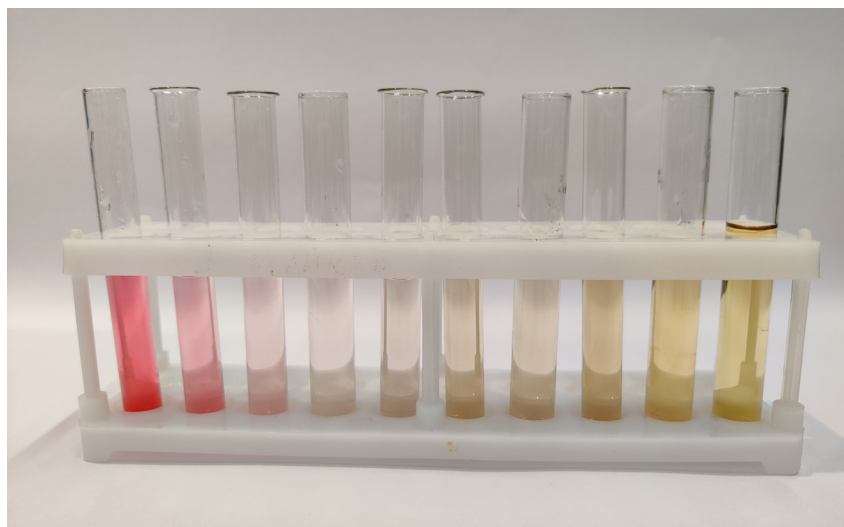
Рис. 14. Германия, 1993, 500 лет со дня рождения Парацельса



Рис. 21. Серебряная реплика марки 1962 года "Слава покорителям космоса!"

Вопросы

1. Предложите способ получения чистого серебра из прустита.
2. Пираргирит растворяется в концентрированной азотной кислоте. Составьте уравнение реакции.
3. Какие две ошибки имеются на марке (10)?
4. Определите степени окисления всех элементов в ленгенбахите и представьте его формулу в виде комбинации бинарных сульфидов.
5. Какая планета в алхимии управляла золотом? Медью?
6. Найдите на марке (13) по одному символу элемента, сложного вещества и посуды.
7. Символы каких металлов, кроме серебра, изображены на марке (14)?



Ответы и решения к задачам преподавателей

Решение задачи 1

1. Общая формула бинарного соединения - XO_n . Молярное соотношение X и O должно быть $93.1/X : 6.9/16 = 1:n$, где X - молярная масса металла X и $n = 0.5; 1; 1.5; 2$ и т. д. $n = 0.5$ дает $X = 107.9$. **X** - Ag, **B** - Ag_2O . Нагревание солей серебра обычно приводит к восстановлению металла. По потере массы молярная масса **A** составляет 170 г/моль, то есть **A** - $AgNO_3$.

2. Остаток, образующийся при нагревании на воздухе, представляет собой металлическое серебро, так как соединения серебра легко разлагаются. Вещество **C** содержит серебро и, вероятно, серу и кислород, поскольку при нагревании в вакууме образуется оксид серы.

1.10 г **C** содержит 0.90 г Ag, поэтому 1 моль Ag содержится в 132 г **C**. Масса всех элементов, кроме Ag, составляет $132 - 108 = 24$ г, что соответствует $1/2S$ и $1/2O$. Итак, эмпирическая формула - $AgS_{1/2}O_{1/2}$ или Ag_2SO .

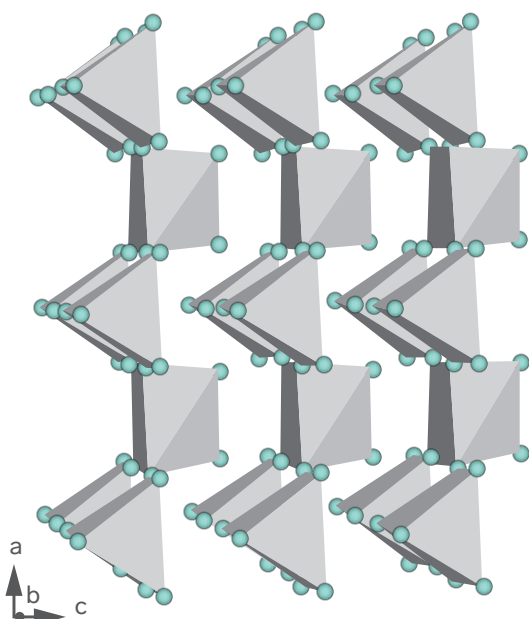
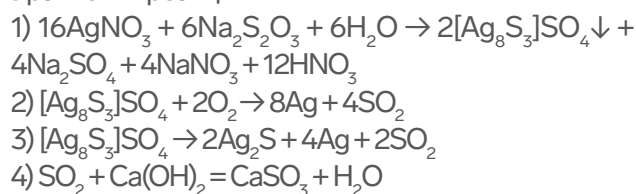


Рис. 1. Кристаллической структуры α - $[Ag_8S_3]SO_4$

Светло-коричневый цвет осадка после добавления соли бария означает образование сульфата бария, нерастворимого в кислотах. Сульфатные группы на поверхности осадка замещены перхлорат-ионами из раствора. Итак, исходя из формулы Ag_2SO и допуская наличие сульфата, можно предложить формулу $Ag_8S_3SO_4$.

Уравнения реакций:



3. Предположим, что сульфат-ионы в **C** замещены нитрат-ионами. Для формульной единицы, содержащей n атомов серебра, молярная масса составляет $108n/0.775 = 139.35n$. Для $n = 3$ $M = 418$, что соответствует $418 - 108 \cdot 3 = 94$, это $NO_3 + S$. Итак, **D** - это $[Ag_3S]NO_3$.

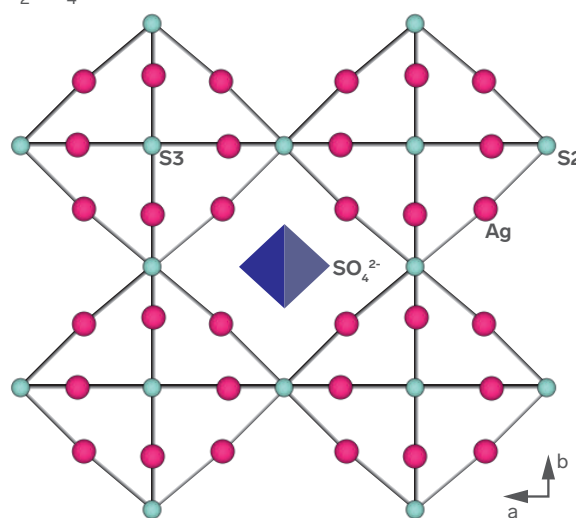
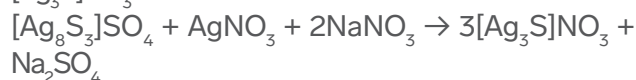
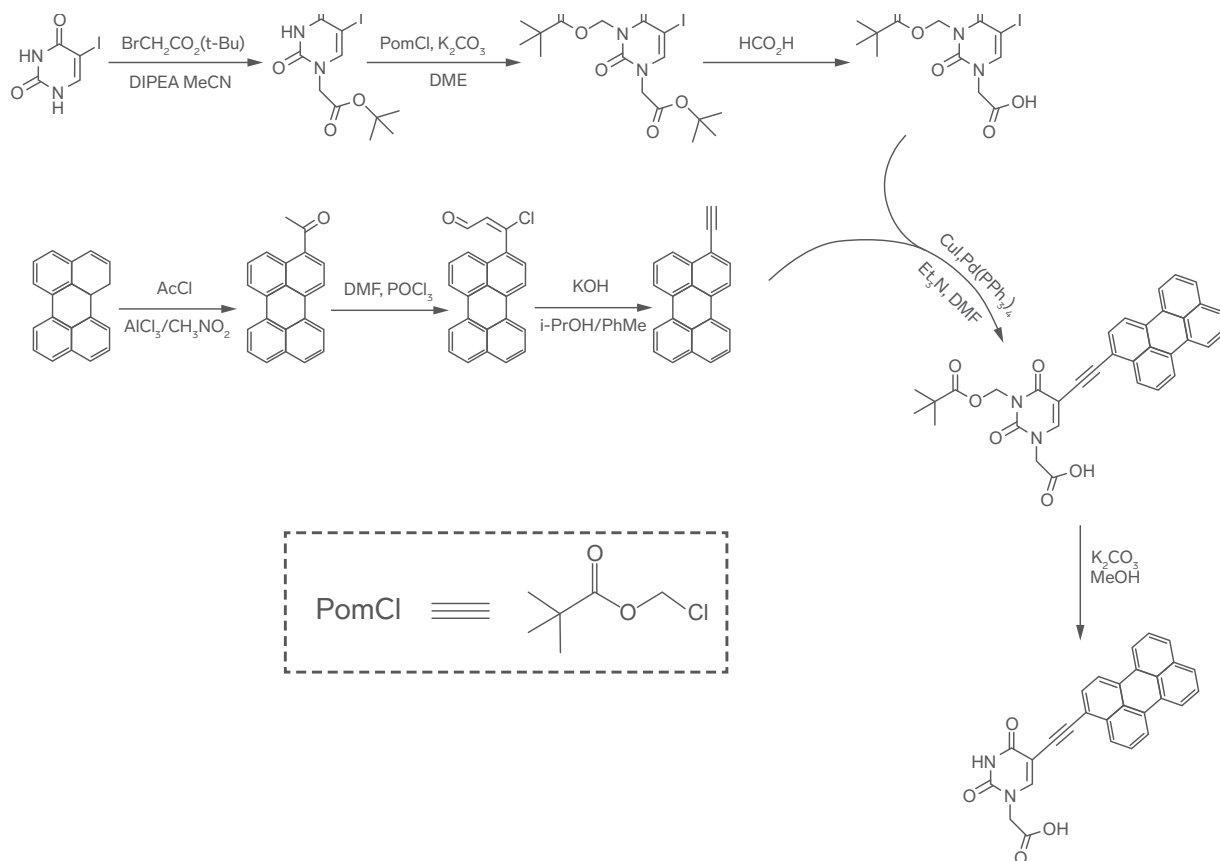


Рис. 2. Слои призм Ag_8S_3 в кристаллической структуре α - $[Ag_8S_3]SO_4$

Решение задачи 2

Ниже приведена расшифрованная схема



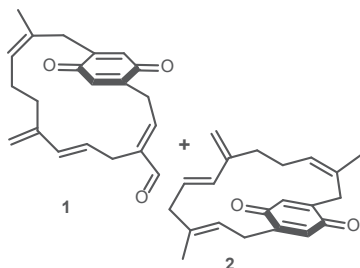
Так как нам сказано пренебречь всеми возможными процессами, кроме тех, что представлены на диаграмме, квантовый выход можно рассчитать по следующей формуле:

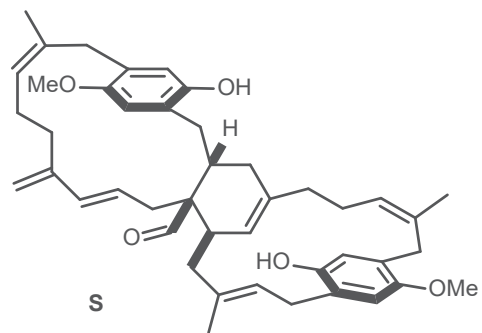
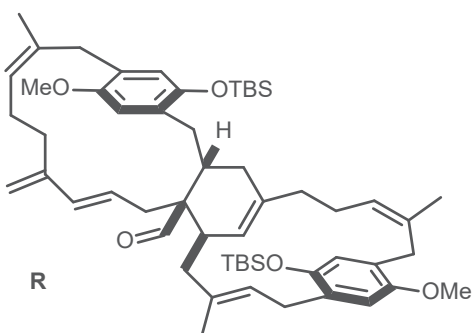
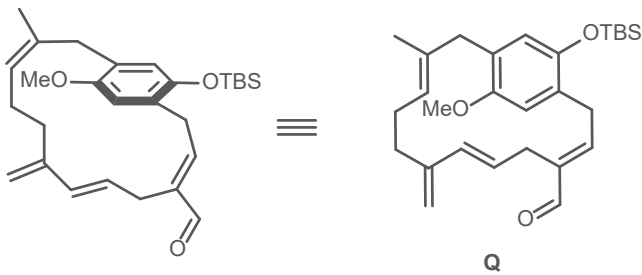
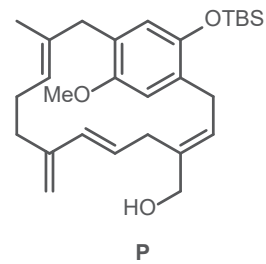
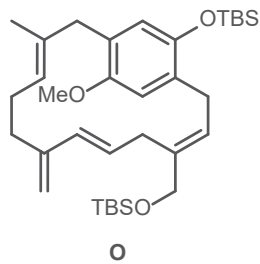
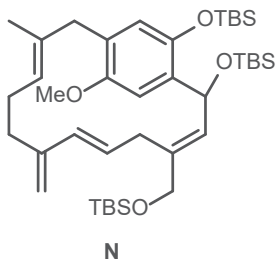
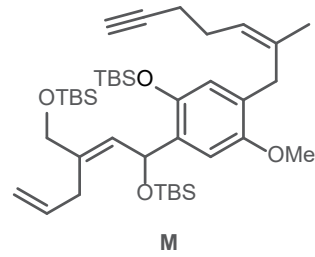
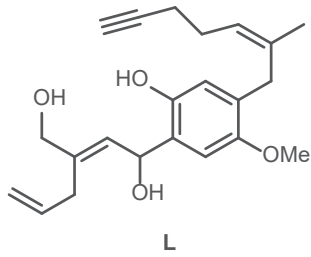
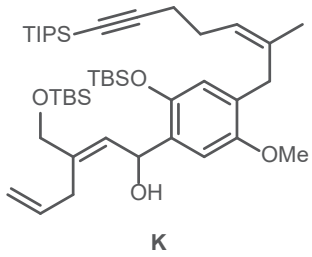
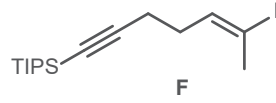
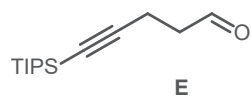
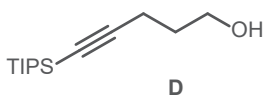
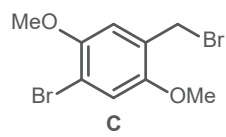
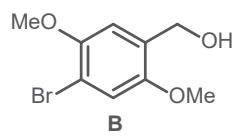
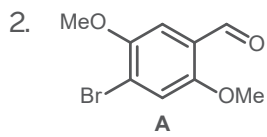
$$\varphi = (1 - P(\text{флуор.})) \cdot (1 - P(\text{фосф.})) \cdot 100\%$$

$$\varphi = (1 - 0,3) \cdot (1 - 0,1) = 0,7 \cdot 0,9 \cdot 100\% = 63\%$$

Решение задачи 3

1.





Ответы к задачам победителей конкурса

Задача 1. V – значит ванадий

Ответы:

X – W, **M** – CaWO₄ (шеелит), **A** – WO₃, **B** – WC, **B** – H₂[WF₆],
Г – WCl₆, **Д** – WF₆, **Е** – NaCl, **Ж** – Na₂WO₄, **З** – Na₄[SiW₁₂O₄₀],
И – Na₆[P₂W₁₈O₆₂].

Задача 2. Химические часы

Ответы:

A – H₂O₂, **B** – KIO₃, **C** – CH₂(COOH)₂, **D** – H₂SO₄, **E** – MnSO₄, **F** – (C₆H₁₀O₅)_n, **H** – KI, **J** – I₂, **K** – C₆H₁₂O₆, **L** – KMnO₄. Реакция – реакция Бриггса-Раушера. Оранжевая окраска обусловлена I₂ и Mn³⁺, синяя – клатратом I₂ с крахмалом.

Задача 3. Печальная Луна

Ответ: 1. Ag₂Te.

Ответы к статье "Серебро в филателии"

Ответы.

1. $Ag_3AsS_3 + O_2 \rightarrow Ag + As_2O_3 + 3SO_2$. Серебро можно отделить от оксида мышьяка растворением последнего в щелочи.
2. $Ag_3AsS_3 + 29HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 26NO_2 + 10H_2O$.
3. Неверная химическая формула, неверная элементарная ячейка.
4. $Pb^{+2}, Ag^{+1}, Cu^{+1}, As^{+3}, S^{-2}$. $Pb_{37}Ag_7Cu_6As_{23}S_{78} = 37PbS \cdot (7/2)Ag_2S \cdot 3Cu_2S \cdot (23/2)As_2S_3$.
5. Солнце. Венера.
6. Hg, Ag, Fe, Sn.

В шутку и всерьез

Какая соль серебра лучше помогает от вампиров?

- Чеснат серебра(I)
- Ядовитая
- Красная кровяная

Как сделать серебряный дождь?

- Настроиться на частоту 100.1 МГц в Москве
- Холодным термоядерным синтезом из золотого
- Выкидывать из окна по очереди пробирки, в которых проводили реакции серебряного зеркала)))
- Высыпать AgI на облака
- Изменить рацион питания
- Практически так же, как и золотой, но по-другому

Как можно догадаться, что школьник проводил дома опыты с солями серебра?

- Он весь серебряный
- У него на руках будут тёмные пятна
- У мамы исчезла часть украшений
- По пятнам везде

Золотая рыбка исполняет желания, а что делает серебряная?

- Защищает воду от микробов-бандитов
- Исполняет половину желания
- Исполняет желания при угрозе помещения в азотную кислоту
- Стажируется у золотой, чтобы стать такой же
- Растворяется в концентрированной азотной кислоте

