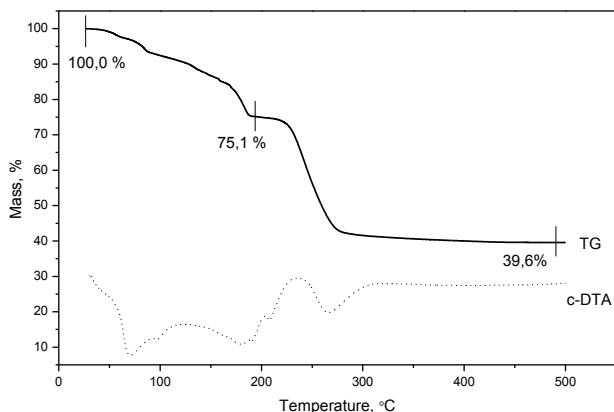


Олимпиада по неорганической химии “ИНХ – 2016”

Задача 1. CAN (21 балл).

Редкоземельный элемент церий отличает от большинства его соседей по f-блоку наличие степени окисления «+4». Однако доступность реактивов церия(IV) довольно ограничена. В аналитической химии часто используется сульфат церия(IV), но для препаративной химии присутствие сульфат-ионов в реакционной среде часто нежелательно, а чистый нитрат церия нестабилен при хранении. Вместо них можно использовать комплексное соединение этого металла, сокращенно называемого CAN.



Его синтез проводится в три этапа. В качестве исходного реагента берут гексагидрат нитрата церия(III), который термически разлагают. Полученное именно таким способом бинарное соединение **A** довольно реакционноспособно и легко растворяется в концентрированной азотной кислоте при нагревании. В результате образуется одноядерный комплекс церия, который осаждают, добавляя в раствор твердый нитрат аммония, взятый по отношению к церию в стехиометрической пропорции 2:1. Оранжевый осадок

комплексной соли CAN безводен и содержит 25,56% церия по массе.

1. Какая степень окисления типична для всех лантаноидов? Какие из них (кроме Ce) могут иметь другие степени окисления и какие (достаточно 2-х примеров)?
2. Почему доступных реактивов церия(IV) меньше, чем церия(III)?
3. На рисунке приведена термограмма разложения гидрата нитрата церия(III). Как можно видеть, он полностью обезвоживается при $\sim 200^\circ\text{C}$. Установите гидратное число исходной соли.
4. Установите состав соединения **A**.
5. По пунктирной кривой с-DТА можно судить о наличии экзо- и эндотермических процессов. В термоллизе данного соединения можно видеть три основных, все они идут с поглощением тепла. Первые два плохо разделены, причем первый начинается даже когда еще не началась потеря массы. Назовите/опишите эти три процесса и напишите уравнение третьего ($200 \rightarrow 500^\circ\text{C}$).
6. Напишите уравнение реакции растворения продукта **A**.
7. Установите состав CAN, ответ подтвердите расчетами.
8. Нарисуйте структурную формулу комплекса церия CAN, учитывая, что дентатность лигандов именно в этом соединении больше 1, а КЧ центрального атома – 12.
9. Предложите расшифровку аббревиатуры «CAN», учитывая, что она англоязычная.

Задача 2. Антидот от синеродистого калия (27 баллов).

Средняя соль **A** (30,36% кислорода) используется в различных областях жизни – в фотографии, как лекарственное и дезинфицирующее средство, в отбеливании тканей, как реагент в аналитической химии, противоядие при отравлениях тяжелыми металлами и некоторыми другими соединениями.

A взаимодействует с хлорной водой с образованием бесцветного раствора [реакция 1]. При добавлении к этому раствору раствора нитрата бария выпадает белый осадок [2], не растворяющийся даже в концентрированных серной, азотной и соляной кислотах. Также **A**

обесцвечивает иодную настойку [3], эта реакция лежит в основе методик количественного определения многих веществ.

При взаимодействии **A** с соляной кислотой образуется светло-желтый осадок вещества **B** и выделяется газ **C** с резким едким запахом [4]. Газ **C** хорошо растворяется в избытке раствора гидроксида натрия с образованием средней соли **D** [5], а кипячением **B** в растворе **D** можно снова получить **A** [6].

Использование **A** в фотографии основано на взаимодействии **A** с бромидом серебра [7] – с помощью **A** удаляют его остаток, не разложившийся после проявления.

В продажу **A** поступает, в основном, в виде кристаллогидрата, содержащего 36,29% воды. Однако со временем (особенно при хранении в открытых емкостях) происходит выветривание – потеря кристаллами небольшой части воды, в результате чего их состав перестает отвечать стехиометрическому. Также **A** способен окисляться кислородом воздуха. «Точный» состав **A** можно восстановить перекристаллизацией.

1. Определите вещества **A-D**, дайте им названия по любой из общепринятых номенклатур.
2. Напишите уравнения реакций 1-7.
3. Укажите координационное число иона серебра и геометрию комплексной частицы в продукте реакции 7. Укажите атомы, с которыми связан Ag^+ .
4. Определите количество молекул воды в кристаллогидрате **A**.
5. Оцените «выход» перекристаллизации кристаллогидрата **A** из насыщенного при 40°C раствора, если его (кристаллогидрата) растворимость в воде составляет 102,6г/100г воды при 40°C и 52,5г/100г воды при 0°C , а объем используемой воды – 20мл.

После перекристаллизации лаборант приготовил раствор **A** с концентрацией 0,02024М, чтобы использовать его для определения содержания меди в образце латуни.

Навеску латуни массой 0,4064г лаборант растворил в разбавленной азотной кислоте [8,9], избегая ее заметного избытка. Образовавшийся раствор он перелил в мерную колбу на 250,0мл и довел раствор до метки водой. Далее лаборант отобрал из нее аликвоту 20,00мл, прилил 20мл 0,1М раствора KI и на несколько минут поставил колбу в темный шкаф для полного протекания реакции с KI [10], после чего титровал образовавшийся раствор раствором **A** [3]. На титрование в среднем ушло 19,37мл раствора **A**.

6. Какой металл является вторым основным компонентом латуни после меди?
7. Напишите уравнения реакций 8-10, 8-е для меди, а 9-е для второго основного металла
8. Определите массовую долю меди в образце латуни.
9. Как вы думаете, почему после приливания раствора KI колбу нужно держать именно в темноте? Напишите уравнение объясняющей это реакции 11.
10. Иод имеет не очень интенсивную окраску, поэтому без индикатора трудно точно определить конец титрования. Какой индикатор используют при титровании иода **A**?
11. Напишите формулу синеродистого калия и уравнение его реакции с **A** [12].

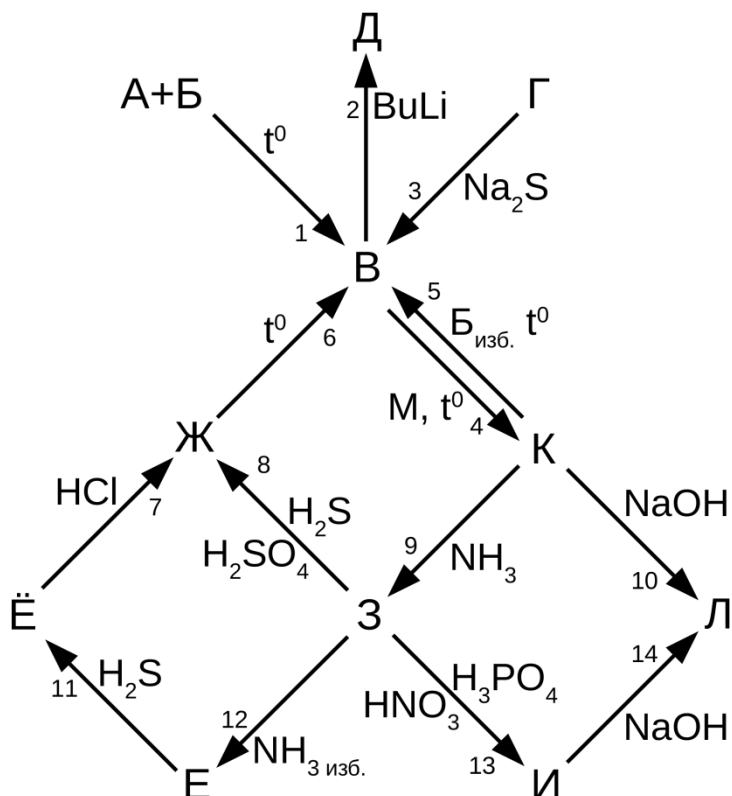
Задача 3. Превращения небезызвестного металла (27 баллов).

На рисунке приведена схема превращений металла **A**. Расшифруйте её, если дополнительно известно следующее:

1. **B** и **M** – простые вещества элементов, находящихся в одной группе.
2. **B** – соединение, находящее применение в качестве катализатора и в качестве «твердой смазки».
3. **I** – гетерополисоединение, нерастворимое в воде.
4. Качественный состав соединений **Ж** и **B** совпадает, а количественный – нет.
5. Химические формулы соединений **E** и **Ё** очень похожи, в их записи есть только одно отличие: в соединении **Ё** вместо **M** присутствует **B**.
6. Массовая доля **M** в **K** равна одной трети.
7. Атомное соотношение **A:M** в соединении **З** равно 7:24, а в соединении **И** 12:40.
8. Степень окисления **A** в **B** равна +4, а в **Г** равна +5.

9. Реакция получения **В** из **Г** требует нагревания для инициации, но затем, в силу высокой экзотермичности, протекает самостоятельно. При этом в качестве побочного продукта выделяется известное соединение, повседневно применяемое как приправа.

10. BuLi – обозначение *n*-бутиллития.



Ответьте на следующие вопросы:

1. Определите вещества **А** – **Л**.
2. Напишите уравнения всех приведенных на схеме реакций.
3. Приведите названия веществ **Ё**, **И** по любой известной Вам номенклатуре.
4. **Ж**, полученное из **Ё** по описанному в схеме пути, необходимо тщательно промывать водой, чтобы полностью удалить остатки HCl. Однако, есть более простой путь получения **Ж** из **Ё**. Предложите соответствующую реакцию.
5. Соединение **В** может применяться как добавка к смазочным материалам на масляной основе, так и в качестве индивидуального смазочного вещества для механизмов, работающих при высоких температурах. Благодаря каким свойствам данного соединения это возможно?
6. Благодаря тому же свойству возможно и проведение реакции **В** с BuLi? Как называется такой тип реакций? Приведите одну реакцию этого типа.

Задача 4. Рентгеноконтрастный препарат (15 баллов).

В 1930-х годах в медицине как рентгеноконтрастный начали широко применять препарат, представляющий из себя стабилизированный коллоидный раствор вещества **А**. Только с его помощью удавалось получать изображения мягких тканей наилучшего качества, а побочные эффекты непосредственно после ввода препарата в организм не наблюдались. Однако, через 20-30 лет частота раковых заболеваний среди пациентов, которым вводили данный препарат, более чем в 100 раз превышала таковую для других людей. В 1950-х использование препарата на человеке было прекращено по всему миру, и сейчас его применяют только в клеточной радиографии.

Вещество **А** является бинарным химически стойким тугоплавким соединением с массовой долей одного из элементов 87,88%. В промышленности его получают из минерала **Х**, представляющего собой смесь фосфатов различных металлов. На первой стадии **Х**

обрабатывается 93% серной кислотой в течение 4 ч при 210 °С (1). Обработанная масса растворяется в холодной воде. После этого производится отделение раствора от непрореагировавшего минерала, раствор доводят до pH = 1 и добавляют щавелевую кислоту (2). Выпавший при этом осадок (массовая доля металла 56,86%) фильтруют и прокаливают до разложения (3). Продукт после прокаливания представляет собой смесь А и аналогичных соединений других металлов. Его растворяют в азотной кислоте (4), в дальнейшем разделяя металлы экстракционными методами.

1. Определите вещество А. Напишите уравнения реакций 1–4. Указывайте только реакции металла, входящего в состав А.
2. Назовите минерал X. Какие металлы могут в нем содержаться?
3. Что такое рентгеноконтрастный препарат? Что должно содержать вещество, чтобы оно могло применяться в качестве такого препарата? *Подсказка:* обратите внимание на слово «контраст» и вспомните, из чего состоят мягкие ткани живых существ и как они взаимодействуют с рентгеновским излучением.
4. Приведите один пример рентгеноконтрастного вещества, применяемого в медицине в настоящее время.
5. Почему попадание вещества А в организм приводит к возникновению рака не сразу, а через десятки лет после ввода? Напишите уравнение соответствующего процесса.
6. Назовите области применения А (не менее одной), существующие в настоящее время.

Задача 5. Странная марганцовка (16 баллов)

Разбирая на полках реактивы, студенту-первокурсник обнаружил одну странную банку с полустершейся надписью К...О₄. Вещество в плотно притертой банке было красно-фиолетового цвета, и химик решил, что это – марганцовка.

Вскоре студенту понадобилось сделать анализ сульфата железа (II), для чего он решил использовать перманганатометрию. Он взял вещество из банки, растворил в мерной колбе, но с удивлением обнаружил, что фиолетовый раствор быстро обесцвечивается с образованием коричневатого осадка (1). Добавив к сухому веществу раствор аммиака (конц.), он обнаружил, что выделяется газ (2), а при добавлении концентрированной соляной кислоты выделяется хлор, как и в случае перманганата калия, только гораздо интенсивнее, и вещество само при этом не чернеет, а желтеет (3).

Среда в растворе вещества была сильнощелочной, а обесцвечивание раствора медленно происходило даже в плотно закупоренной пробирке (4). Попытки подкислить раствор любой кислотой, даже уксусной, всегда сопровождалась выделением кислорода (5) судя по вспыхиванию тлеющей лучинки. При добавлении к раствору хлорида бария выделялся осадок красно-фиолетового цвета (6).

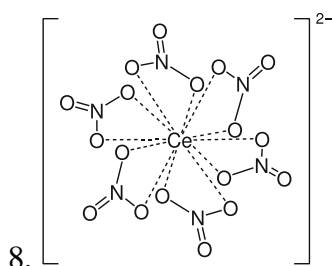
Студент-первокурсник долго чесал в затылке, но тут пришел студент-третьекурсник, и все стало проясняться. Он подсказал первокурснику, что содержание элемента, образующего данную соль, составляет 28,20 %.

1. Определите, какая же соль попала в руки студенту-первокурснику? Подтвердите ответ расчетом.
2. Напишите уравнения реакций (1–6), описанных в задании.
3. Предложите способ синтеза данной соли.
4. Сравните поведение таинственной соли с перманганатом калия (по реакциям 2–5).

Решения задач олимпиады по неорганической химии “ИНХ – 2016”

Задача 1. CAN (А.В. Задесенец).

1. «+3». Eu^{II} , Sm^{II} , Pr^{IV} и др.
2. $\text{Ce}(\text{IV})$ – **сильный окислитель**, и стабильными будут лишь соединения с кислородным и фторидным окружением церия. Но и многие из таких ввиду высокой степени окисления склонны к **гидролизу**.
3. Безводный продукт составляет 75,1% от гидрата, соответственно:
 $0,751 = M(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) / M(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 326,1 / (326,1 + 18n)$; **$n=6.0$**
4. Исходя из массы остатка в процентах относительно исходной соли, молярная масса соединения составляет $(326,1/75,1) \cdot 39,6 = 172,0$ г/моль, причем из них 140,1 составляет атомный вес церия. Масса остатка 31,9 г/моль может приходиться кислород или азот. Как известно, нитраты металлов, кроме самых активных и самых неактивных, при разложении дают оксид металла. Следовательно, остаток – это 2 единицы кислорода. **$A - \text{CeO}_2$** .
5. Термические эффекты без потери массы могут сопровождать либо фазовый переход, либо изомеризацию. Поскольку наше соединение является гидратом, для него характерно **плавление при нагревании (1-й эффект)**. Из условия становится очевидно, что **второй процесс – это дегидратация**. Третий процесс – **разложение безводного нитрата до оксида**:
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{CeO}_2 + 3\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
6. Допускается два варианта:
 1) $\text{CeO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{CeO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. Во-первых, комплекс церия имеет ненулевой заряд, т.к. CAN – это соль. Во-вторых, этот заряд отрицательный, т.к. комплекс осаждают катионами аммония. В-третьих, он равен «2-», на что указывает стехиометрия. Таким образом, формула комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{CeL}_x]$, где L – лиганд, роль которых в таком растворе могут выполнять лишь нитрат-анионы.
 $\omega(\text{Ce}) = 0,2557 = A(\text{Ce}) / M((\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_x]) = 140,1 / (176,1 + 62x)$; $x=6$. **CAN = $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$**



9. Cerium ammonium nitrate.

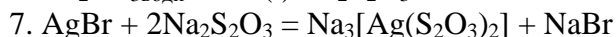
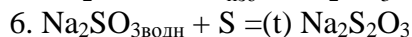
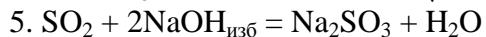
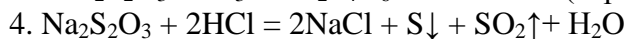
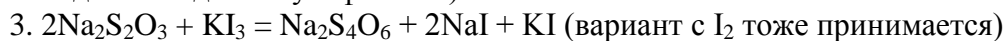
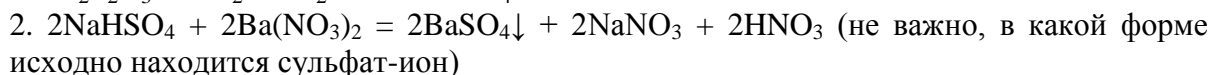
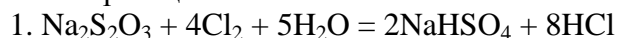
Разбалловка:

- | | |
|--|------------|
| 1. Указание на степень окисления «+3» | 16 |
| Любой из примеров металлов с другими с.о. | 16 |
| 2. Указание на сильные окислительные свойства Ce^{+4} | 16 |
| 3. Расчет $6\text{H}_2\text{O}$ | 26 |
| 4. Расчет состава $A - \text{CeO}_2$ | 26 |
| 5. Описание трех процессов | 3×1 = 36 |
| Уравнение реакции | 16 |
| 6. Уравнение с $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 / \text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ | 16/26 |
| 7. Расчет формулы CAN | 46 |
| 8. Структурная формула иона CAN | 26 |
| 9. Расшифровка аббревиатуры CAN | 26 |
| ИТОГО | 216 |

Задача 2. Антидот от синеродистого калия (П.А. Демаков).

1. Описанию вполне соответствует тиосульфат натрия – широко известный реагент на иод. Если Вы по пространному описанию не смогли узнать его сразу, можно было «определить» с помощью других данных – по описанию осадка, выпадающего с солью бария, можно предположить, что **A** содержит серу (т.к. BaCO_3 , в отличие от BaSO_4 , легко растворяется в кислотах), а путь получения **A** из газа **C** позволяет предположить, что **A** содержит еще и натрий. Молекулярная масса **A**, приходящаяся на один атом кислорода – $16/0,3036 = 52,7$, на три – 158,1 (приблизительно целое число 158). Остаток за вычетом трех атомов кислорода и одного атома серы: $158 - 3 \cdot 16 - 32 = 78$. Вариант K_2SO_3 ошибочен, т.к. сульфит калия, например, не дает никаких осадков при взаимодействии с кислотами. Однако большинство содержащих серу кислот имеют двухзарядные анионы, так что вычтем еще предположительно имеющийся в **A** натрий в количестве двух атомов – $78 - 2 \cdot 23 = 32$, похоже на еще один атом серы. Полученная формула – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К массовой доле кислорода и реакциям можно «притянуть за уши» и другие варианты – например, $\text{Li}_2\text{S}_5\text{O}_6$, однако о широком применении пентатионата лития автору ничего не известно. Итак, остановимся на том, что **A** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, тиосульфат натрия, тогда **B** – S, сера; **C** – SO_2 , сернистый газ или диоксид серы, **D** – Na_2SO_3 , сульфит натрия. Принимаются и другие названия по любой существующей номенклатуре.

2. Уравнения реакций:



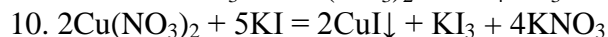
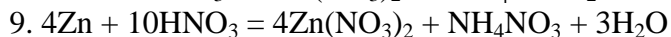
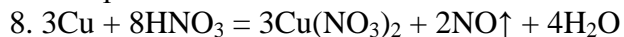
3. Для комплексов Ag^+ характерно КЧ = 2 с линейной геометрией, а с учетом “мягкости” этого иона делаем вывод о предпочтительной координации тиосульфата более “мягким” атомом серы.

4. В кристаллогидрате 36,29% воды, значит, 63,71% тиосульфата натрия. Молекулярная масса кристаллогидрата $158/0,6371 = 248$, остаток, приходящийся на воду, равен $248 - 158 = 90$, что соответствует 5 молекулам H_2O .

5. В насыщенном при 100°C растворе объемом 20мл находится $102,6\text{г} \cdot (20/100) = 20,5\text{г}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При охлаждении до нуля в растворе останется $52,5\text{г} \cdot (20/100) = 10,5\text{г}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, остальное выпадет в виде нужного нам кристаллогидрата, т.е. 10,5г вещества мы «потеряем». Выход $(20,5 - 10,5)/20,5 = 0,487$ или ~50%.

6. Основные металлы, входящие в состав латуни – медь и цинк.

7. Уравнения реакций:



8. В соответствии со стехиометрией реакций $n(\text{Cu})=n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=2n(\text{KI}_3)=n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,02024\text{М} \cdot 0,01937\text{л}=0,0003920\text{моль}$

$m(\text{Cu})=(250\text{мл}/20\text{мл}) \cdot 0,0003920\text{моль} \cdot 63,546\text{г}/\text{моль}=0,3114\text{г}$

$w(\text{Cu})=0,3114\text{г}/0,4064\text{г} = 0,7662$ (76,62%).

9. Доступ света к KI нежелателен, так как свет инициирует радикальную реакцию окисления иодида кислородом: $6\text{KI} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KI}_3$

10. Иод образует интенсивно окрашенный комплекс синего цвета с крахмалом, крахмал и используется как качественный реагент и индикатор на иод.

11. Синеродистый калий – одно из достаточно известных названий цианида калия KCN. Тиосульфат натрия действительно используется в качестве эффективного противоядия при отравлениях цианидами за счет того, что переводит их в малотоксичные роданиды: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KCN} = \text{KSCN} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (сульфит-ион в организме достаточно быстро ферментативно окисляется в сульфат, но это уже не является заботой неоргаников, поэтому такой вариант уравнения реакции достаточен).

Разбалловка:

1. Формулы A–D	$4 \times 0,56 =$	26
Названия веществ A–D	$4 \times 0,56 =$	26
2. Уравнения реакций 1–7	$7 \times 16 =$	76
3. Координационное число		0,56
Линейная геометрия		0,56
Координация атомом S		0,56
4. Количество воды		16
5. Расчет		36
6. Указание на цинк		0,56
7. Уравнения реакций 8–10	$3 \times 16 =$	36
8. Расчет содержания меди в латуни		46
9. Уравнение реакции		16
10. Указание на крахмал		0,56
11. Указание на KCN		0,56
12. Уравнение реакции		16
ИТОГО		276

Задача 3. Превращения небезызвестного металла (П.А. Полтарак).

Наиболее просто подойти к этой задаче можно с того, что соединения **E** и **Ё** отличаются одним элементом. Так как **Ё** получается из **E** под действием H_2S , то можно предположить, что **B** – это либо сера, либо водород. Так как водород нельзя однозначно отнести к какой либо группе элементов, то скорее всего **B** это сера. Значит **M** – это либо кислород, либо селен, либо теллур. Наиболее логичен здесь кислород. Перебором находим, что **A** – это молибден. Дальше задача решается достаточно просто.

1. Соединения:

A – Mo; **B** – S; **B** – MoS_2 ; **Г** – MoCl_5 ; **Д** – LiMoS_2 (Li_xMoS_2 тоже принимается); **E** – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; **Ё** – $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; **Ж** – MoS_3 ; **З** – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$; **И** – $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Принимается и $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$); **K** – MoO_3 ; **Л** – Na_2MoO_4 .

2. Уравнения реакций:

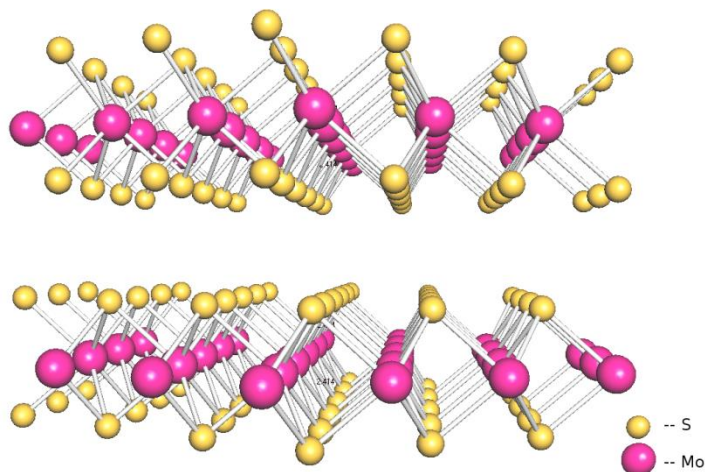
- $\text{Mo} + 2\text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$;
- $2\text{MoS}_2 + 2\text{BuLi} \rightarrow 2\text{LiMoS}_2 + \text{C}_8\text{H}_{18}$;
- $2\text{MoCl}_5 + 5\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{MoS}_2 + 10\text{NaCl} + \text{S}$;
- $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$;
- $2\text{MoO}_3 + 7\text{S}_{\text{изб}} \rightarrow 2\text{MoS}_2 + 3\text{SO}_2$;
- $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{S}$;
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} + \text{MoS}_3$;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 21\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 7\text{MoS}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$;
- $7\text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
- $\text{MoO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$;
- $7\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 51\text{HNO}_3 \rightarrow 7(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 51\text{NH}_4\text{NO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$;
- $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 27\text{NaOH} \rightarrow 12\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{NH}_3 + 17\text{H}_2\text{O}$;

3. $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ – Тетратиомолибдат аммония. $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат 12-молибдофосфата аммония, или дигидрат фосфомолибдата аммония. Принимаются варианты 12-молибдофосфат аммония и фосфомолибдат аммония, если координационная вода не указана.

4. При нагревании в динамическом вакууме до $200 - 250^\circ\text{C}$:

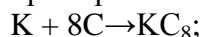


5. В качестве сухой смазки MoS_2 может быть использован благодаря своей слоистой структуре:



Дисульфид молибдена достаточно химически инертен. В частности он устойчив к окислению на воздухе при нагревании до 350°C .

6. В реакции дисульфида молибдена с бутиллитием происходит внедрение атомов лития между слоями MoS_2 . Такие реакции называются реакциями интеркаляции. В качестве примера можно привести интеркаляцию графита калием:



Разбалловка:

1. Определение соединений А–Л	$12 \times 0,56 =$	66
2. Уравнения реакций 1–14	$14 \times 16 =$	146
3. Названия Ё и И	$2 \times 16 =$	26
4. Уравнение реакции		16
5. Указание на слоистую структуру		16
Указание на химическую инертность		16
6. Указание на интеркаляцию		16
Уравнение реакции		16
ИТОГО		276

Задача 4. Рентгеноконтрастный препарат (И.В. Кочетыгов).

1. Определить вещество А проще всего по заданной массовой доле одного из элементов. В условии дано, что в его состав входит металл, и то, что это вещество химически стойкое и тугоплавкое. Известно, что под описание подходят оксиды металлов, поэтому логично предположить, что А – это оксид. Пусть его общая формула M_2O_n , тогда $\omega(\text{M}) = 2\text{M}/(2\text{M}+16n) = 0,8788$, откуда $\text{M} = 58,01 \cdot n$.

1	2	3	4	5
58,01	116,02	174,03	232,04	290,05
Co/Ni?	Sn?	Lu (174,97)	Th (232,04)	×

Кобальт и никель не могут подойти, т.к. у них нет оксидов в степени окисления +1. Оксид SnO слишком неустойчив, чтобы делать из него коллоидные суспензии. Остаются лютетий и торий, однако, учитывая количество значащих цифр в массовой доле, можно понять, что правильным ответом является торий. Более того, по массовой доле металла в оксалате вариант с лутетием также отпадает. Следовательно, А – это ThO₂, а реакции 1–4 таковы:

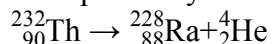
1. $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$
2. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
3. $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$
4. $\text{ThO}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Минерал X – это *монацит*, он содержит в себе многие *лантаниды*, а также торий и уран.

3. Мягкие ткани состоят из легких элементов (С, Н, N, О, S, Р) и слабо поглощают рентгеновское излучение (РИ). Поэтому на рентгеновском снимке контраст создается градиентом плотности вещества (например, у опухолей она больше), либо наличием более тяжелых элементов (кальций в костях, который поглощает рентген). Для улучшения визуализации органов, в которых нет сильных градиентов по составу или плотности (например, исследование кровотока в сосудах), в организм вводят рентгеноконтрастный препарат – т.е. такой, который *хорошо поглощает рентгеновское излучение*. Значительным поглощением обладают *тяжелые элементы*, что, в частности, обуславливает применение свинца для защиты от излучения. Поэтому и рентгеноконтрастные вещества должны содержать в себе атомы таких элементов.

4. К сожалению, большинство соединений тяжелых элементов весьма токсичны, что ограничивает их выбор для применения в живом организме. Одним из самых известных примеров рентгеноконтрастных препаратов является суспензия нерастворимого в воде *сульфата бария*, однако, он применим только для исследования ЖКТ. Растворимые в воде препараты, используемые для диагностики кровеносной системы, содержат *органические соединения иода*.

5. Торий – слаборадиоактивный элемент, т.к. период полураспада его основного изотопа ²³²Th очень велик (1,405·10¹⁰ лет). Более того, практически 99% вводимого в организм диоксида тория выходит из него в неизменном виде. Однако оставшийся в организме торий медленно, но верно облучает органы альфа-излучением, приводя к развитию раковых заболеваний.



6. В настоящее время в быту соединения тория практически не применяются. Однако, в промышленности оксид тория применяют как *катализатор* (получение HCN), а также в *газокалильных сетках* (при нагреве пламенем дают яркое свечение). В XX веке ThO₂ добавляли в *стекло для линз фотоаппаратов*.

Разбалловка:

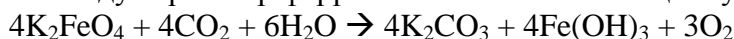
1. Определение формулы ThO ₂		26
Уравнения реакций 1–4	4×16 =	46
2. Название «монацит»		16
Указание на любой из лантанидов или уран		16
3. Указание на поглощение РИ препаратом		16
Указание на тяжелые элементы		16
4. Пример вещества		26
5. Объяснение о влиянии альфа-излучения на организм		16
Уравнение распада тория		16
6. Область применения ThO ₂		16
ИТОГО		156

Задача 5. Странная марганцовка (А.О. Бородин).

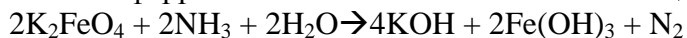
1. Вещество, похожее на марганцовку, – феррат калия. Это легко проверить – содержание железа в феррате калия как раз составляет 28.2 %.

2. Уравнения реакций с комментариями:

1. На воздухе раствор феррата калия легко поглощает углекислый газ:



2. Аммиак ферратом калия интенсивно окисляется до азота:



3. Как и марганцовка, феррат калия окисляет соляную кислоту до хлора:



Желтый цвет объясняется образованием хлорида железа.

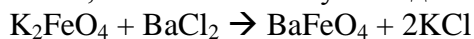
4. В водных растворах даже в отсутствие углекислого газа феррат калия постепенно разлагается с выделением кислорода:



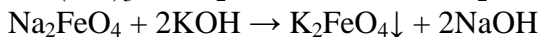
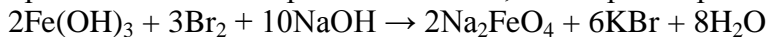
5. Железная кислота, отвечающая ферратам, является лишь гипотетической – при малейшем подкислении раствора феррата калия, происходит бурное выделение кислорода



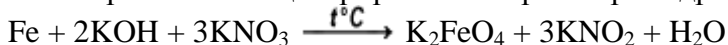
6. Феррат бария в воде нерастворим, причем существенно более устойчив феррата калия, чем часто пользуются для выделения ферратов:



3. Общий метод синтеза ферратов – окисление гидроксида железа в щелочной среде (гидроксид натрия) хлором или (реже) бромом. Затем феррат калия осаждается из раствора при охлаждении гидроксидом калия, менее растворимым в воде, чем феррат натрия.



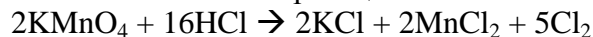
Также феррат калия синтезируют методом окислительной щелочной плавки (железо или его оксид сплавляется с нитратом калия в присутствии гидроксида или карбоната калия) и электролизом концентрированного раствора гидроксида калия с железными электродами.



4.

2. С аммиаком перманганат калия не реагирует.

3. С соляной кислотой реакция известна любому первокурснику:



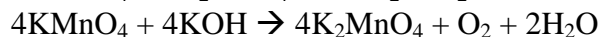
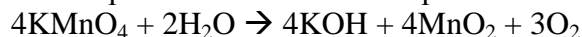
Принято считать, что марганцовка с соляной кислотой реагирует с образованием хлорида марганца (II), но любой, кто хоть раз в жизни получал хлор, знает, как потом «приятно» мыть колбу Вюрца ☺



Чтобы реакция пошла дальше, реакционную смесь надо греть, при этом вся марганцовка должна перейти в оксид, потому что она весьма легко реагирует с солями марганца (II) с образованием диоксида марганца:



4. Раствор перманганата на воздухе существенно устойчивее, чем раствор феррата калия, но и перманганат постепенно разлагается. Путей тут несколько:



В силу такой «разноплановости» раствор перманганата калия (в зависимости от концентрации, конечно, а также от присутствия органических примесей в воде) при стоянии приобретает причудливые зеленовато-коричневые оттенки за счет частичного образования манганата калия и коллоидных растворов диоксида марганца, а также

осадка того же диоксида. При этом присутствие углекислого газа на разложение перманганата калия не оказывает сколько-нибудь существенного воздействия.

5. В кислой среде перманганат калия устойчив в небольшой промежуток времени после приготовления, а затем он постепенно окисляет воду:



Разбалловка:

1. Указание на феррат калия			2б
Подтверждение расчетом			2б
2. Уравнения реакций	6×1б	=	6б
3. Метод синтеза феррата			2б
4. Указание на отсутствие реакции с аммиаком			1б
Уравнения реакций	3×1б	=	3б
ИТОГО			16б