

## Решения олимпиады ИНХ – 2022.

### Задача 1 (П.А. Демаков, И.А. Гаркуль).

Схемы реакций **1** и **2** позволяют предположить, что **Б** – кислота-окислитель, продукты восстановления которой (**Г** и **Д**) зависят от концентрации **Б**. Тогда на схемах **5** и **6** легко опознать часть промышленного пути синтеза азотной кислоты. Таким образом, **Б** –  $\text{HNO}_3$ , **Д** –  $\text{NO}$ , **Г** –  $\text{NO}_2$ , а простое вещество **Ж** представляет собой молекулярный кислород  $\text{O}_2$  с  $M = 32$ . Тогда, согласно отношению молекулярных масс **А** – медь ( $M \approx 64$ ), а простое вещество **М** имеет немаленькую  $M = 256$ . С учетом того, что согласно схемам **9** и **10**, **К** также проявляет свойства кислоты-окислителя, логично предположить, что в правой колонке речь идёт о соединениях серы, и **М** –  $\text{S}_8$ , а **К** –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Согласно схеме реакции **11**, **Н** –  $\text{SO}_2$ , а образование смеси серы и сернистого газа при действии разбавленной серной кислоты на **И** позволяет сделать вывод, что **И** – тиосульфат. Отсутствие дополнительных ограничений на катион в **И** позволяет выбрать любой катион, соль которого с тиосульфатом будет растворима, поэтому в решении ограничимся самым распространенным вариантом **И** –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . После установления данного набора веществ, расшифровка остальных соединений не составляет большого труда. Итак:

<b>А</b> – $\text{Cu}$	<b>И</b> – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
<b>Б</b> – $\text{HNO}_3$	<b>К</b> – $\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>В</b> – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	<b>Л</b> – $\text{Na}_2\text{SO}_4$
<b>Г</b> – $\text{NO}_2$	<b>М</b> – $\text{S}_8$
<b>Д</b> – $\text{NO}$	<b>Н</b> – $\text{SO}_2$
<b>Е</b> – $\text{N}_2\text{O}_4$	<b>О</b> – $\text{NaHSO}_4$
<b>Ж</b> – $\text{O}_2$	<b>П</b> – $(\text{NO}_2)\text{HSO}_4$
<b>З</b> – $\text{CuO}$	

Уравнения реакций:

- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO}_2 \rightarrow (\text{охлаждение}) \text{N}_2\text{O}_4$
- $\text{Cu} + 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{жидк.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{p}) 4\text{HNO}_3$
- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{CuO}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 4\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{SO}_2$
- $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{NaHSO}_4$
- $\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow (\text{NO}_2)\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

- 15 формул **А** – **П** по 1 баллу = **15** баллов.
  - 15 уравнений реакций по 1 баллу = **15** баллов.
- Всего за задачу 30 баллов.**

## Задача 2 (И.А. Гаркуль).

1) лаборатория Химии Редких Платиновых Металлов Института Неорганической Химии Сибирского Отделения Российской Академии Наук.

2) **A** –  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$

**B** –  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]$

**C** –  $\text{Rh}(\text{OH})_3$

**D** –  $\text{H}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

**E** –  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

**F** –  $\text{H}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

**G** –  $\text{NiRh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  (в действительности это мономолекулярный комплекс с мостиковыми оксалат-лигандами  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

**H** –  $\text{NiRh}_2$  (поскольку Rh с Ni образуют непрерывный ряд твердых растворов, то наиболее верным ответом будет  $\text{Ni}_{0.333}\text{Rh}_{0.667}$ )

**Реакция 1:**  $2\text{Rh} + 6\text{NaCl} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$

**Реакция 2:**  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6] + 6\text{NaCl}$

**Реакция 3:**  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6] + 3\text{HNO}_3 = \text{Rh}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

**Реакция 4:**  $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (щелочь была взята в большом избытке)

**Реакция 5:**  $\text{Rh}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$

**Реакция 6:**  $2\text{H}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$  (формула « $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ » обозначает стехиометрическую смесь в растворе двух ионов:  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ )

**Реакция 7:**  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

**Реакция 8:**  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

**Реакция 9:**  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{H-R} = \text{H}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{Na-R}$

**Реакция 10:**  $2\text{H}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{NiRh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (вариант с более правильной записью  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  предпочтительнее, но давайте будем реалистами)

**Реакция 11:**  $\text{NiRh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 = \text{NiRh}_2 + 8\text{CO}_2$

Альтернативный вариант реакции 11:  
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{NiRh}_2 + 8\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

3) а) Диффузия в твердых телах медленная, такой процесс будет длиться годы при низких температурах. При высоких температурах процесс идет быстрее, однако размер частиц будет больше, что приведет к существенному понижению каталитической активности.

б) Избыток NaCl нужен для того, чтобы весь Rh перевести в  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  и не допустить образования  $\text{RhCl}_3$ , имеющего полимерное строение, из-за чего дальнейший процесс хлорирования существенно замедляется.

с) У пероксида водорода окислительный потенциал сильно зависит от среды: при pH = 0 значение  $E_0 = 1.77$  В, при pH = 14 значение  $E_0 = 0.88$  В. Таким образом, при установлении нейтральной среды реакция замедляется и дальнейшего окисления оксалат-иона не происходит.

д) При добавлении оксалат-ионов к  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  возможно образование как цис- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ , так и транс- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ , причем на начальном этапе из-за статистического фактора получается больше именно цис-изомера. Нагревание необходимо для того, чтобы максимальное количество Rh перевести в более устойчивый транс-изомер.

Задача составлена по материалам статьи:

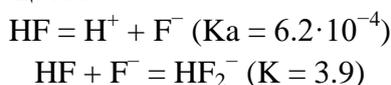
Garkul I., Zadesenets A., Filatov E., Baidina I., Tkachev S., Samsonenko D., Korenev S.V.  
Oxonium trans-bis(oxalato)rhodate and related sodium salts: a rare example of crystalline complex acid // Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 2021. – V. 77. – P. 1048-1054.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Верная расшифровка всей аббревиатуры	<b>1 балл</b>
<b>2.</b>	Формулы веществ <b>A – H</b> – по 1 баллу Уравнения реакций <b>1 – 11</b> по 1 баллу	<b>8 баллов</b> <b>11 баллов</b>
<b>3.</b>	ответы на пункты a, b, c, d по 2 балла	<b>8 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>28 баллов</b>

**Задача 3 (И.А. Гаркуль).**

1) В растворе происходят два процесса:



Запишем систему уравнений:

$$6.2 \cdot 10^{-4} = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}]$$

$$3.9 = [\text{HF}_2^-]/([\text{HF}][\text{F}^-])$$

Обозначим  $[\text{HF}_2^-] = x$ , тогда  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$  по условию,  $[\text{F}^-] = 0.1 - x$ ,  $[\text{HF}] = C_0 - 0.1 - x$ , и система приобретает следующий вид:

$$6.2 \cdot 10^{-4} = 0.1(0.1 - x)/(C_0 - 0.1 - x)$$

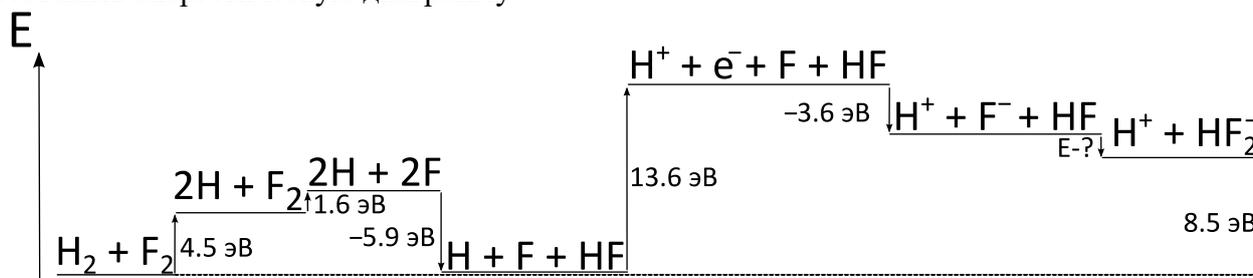
$$3.9 = x/((C_0 - 0.1 - x)(0.1 - x))$$

Поделив одно уравнение на другое получим квадратное уравнение  $6.2 \cdot 10^{-4}/3.9 = 0.1(0.1 - x)^2/x$  или  $x^2 - (6.2 \cdot 10^{-3}/3.9 + 0.2)x + 10^{-2} = 0$ , решением которого являются два корня  $x_1 = 1.13 \cdot 10^{-1}$  и  $x_2 = 8.82 \cdot 10^{-2}$ . Так как  $x$  должен быть меньше 0.1, то истинным является  $x_2 = 8.82 \cdot 10^{-2}$ . В таком случае  $C_0 = 2.1 \text{ M}$ .

2) При расчете pH двухосновной кислоты можно пренебречь второй ступенью, так как разница между константами составляет примерно 10 порядков.

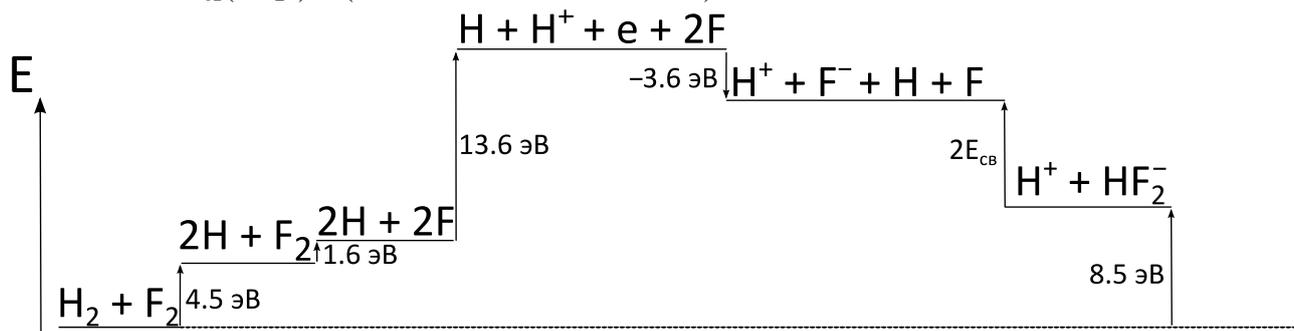
$\text{Ka}_1 = 2.3 \cdot 10^{-3} = [\text{H}^+][\text{HTe}^-]/[\text{H}_2\text{Te}] = y^2/(C_0 - y)$ . При  $C_0 = 2.1 \text{ M}$  значение  $y = 6.8 \cdot 10^{-2}$ , а **pH = 1.17**. Действительно, кислотность раствора HF выше кислотности раствора H<sub>2</sub>Te при одинаковых начальных концентрациях  $C_0 = 2.1 \text{ M}$ .

3) Для нахождения энергии, соответствующей процессу  $\text{HF} + \text{F}^- = \text{HF}_2^-$ , целесообразно составить энергетическую диаграмму:



$4.5 + 1.6 - 5.9 + 13.6 - 3.6 - E = 8.5$ , откуда  $E = -1.7 \text{ эВ}$ . Однако в гидрофторид-ионе две одинаковые связи, и для нахождения энергии  $E_{\text{св}}(\text{HF}_2^-)$  через гомолитический разрыв необходимо сложить энергию отрыва  $\text{F}^-$  и  $E_{\text{св}}(\text{HF})$  и разделить на количество связей, то есть пополам:  $(1.7 + 5.9)/2 = 3.8 \text{ эВ}$ .

Можно решить этот пункт альтернативным путем, не используя  $E_{\text{св}}(\text{HF})$ , однако ответ будет аналогичен.  $E_{\text{св}}(\text{HF}_2^-) = (4.5 + 1.6 + 13.6 - 3.6 - 8.5)/2 = 3.8 \text{ эВ}$ .



4) В случае гетеролитического разрыва нужно учесть дополнительный отрыв электрона от атома водорода и передачу этого электрона атому фтора. Тогда  $(3.8 \cdot 2 + 13.6 - 3.6)/2 = 8.8 \text{ эВ}$ .

5) Разрыв двух связей в  $\text{HF}_2^-$  будет осуществляться по тому пути, где тратится наименьшее количество энергии. Следовательно, **является истинным гомолитический разрыв ( $E_{\text{св}}(\text{HF}_2^-) = 3.8 \text{ эВ}$ )**.

6) Для расчета возьмем  $K_6 = 1 = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{([\text{FeF}_5]^{2-}][\text{F}^-]}$ , где при равенстве концентраций  $[\text{FeF}_5]^{2-}$  и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  значение концентрации  $[\text{F}^-] = 1$ . Второй ответ  $[\text{F}^-] = 0$ , когда в растворе нет фторокомплексов железа.

7) На графике по оси абсцисс в диапазоне  $[0;1]$  отложена **доля форм**. По оси ординат в диапазоне  $[-9;2]$  отложена концентрация фторид-иона в логарифмическом виде  $\lg[\text{F}^-]$ .

8) При низких концентрациях  $\text{F}^-$  преобладает форма  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (упрощенно  $\text{Fe}^{3+}$ ), что на графике соответствует кривой 1.

Кривая 2 соответствует форме  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$  (упрощенно  $[\text{FeF}]^{2+}$ ).

Кривая 3 соответствует форме  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$  (упрощенно  $[\text{FeF}_2]^+$ ).

Кривая 4 соответствует форме  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  (упрощенно  $[\text{FeF}_3]$ ).

Кривая 5 соответствует форме  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]^-$  (упрощенно  $[\text{FeF}_4]^-$ ).

Кривая 6 соответствует форме  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$  (упрощенно  $[\text{FeF}_5]^{2-}$ ).

Кривая 7 соответствует форме  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

### Система оценивания:

1.	Расчет начальной концентрации HF	6 баллов
2.	Расчет pH для $\text{H}_2\text{Te}$ (даже при ошибочном значении пункта 1)	5 баллов
3.	$E_{\text{св}}(\text{HF}_2^-)$ для гомолитического процесса	6 баллов
4.	$E_{\text{св}}(\text{HF}_2^-)$ для гетеролитического процесса	5 баллов
5.	Выбор верного значения 2 балла (без обоснования 1 балл)	2 балла
6.	Нахождение любого из двух значений концентраций $[\text{F}^-]$	1.5 балла
7.	Определение величин на осях по 1 баллу	2 балла
8.	Соотнесение форм с кривыми на графике по 0.5 балла	3.5 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>31 балл</b>

#### Задача 4 (А.С. Пронин).

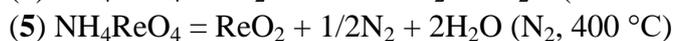
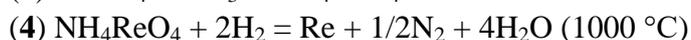
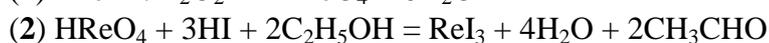
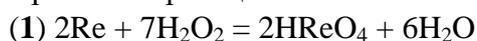
1. Из описания можно догадаться, что металл **М** – рений. Также наиболее внимательные студенты могут это определить, посмотрев на приведенную цитату.

Желтоватая жидкость **А** с массовой долей **М** 74,2% - рениевая кислота  $\text{HReO}_4$ , которая получается растворением рения в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Из приведенного строения **В** можно определить, что его формула  $\text{Re}_3\text{X}_9$  или  $\text{ReX}_3$ . Пусть массовая доля рения в **В** равна 67,1%, тогда  $M(\text{В}) = 279$ . Отсюда  $M(\text{X}_3) = 92$ , значит  $M(\text{X}) = 31$ . Вряд ли **В** – это  $\text{ReP}_3$ . Пусть тогда массовая доля рения в **В** равна 32,9%, тогда  $M(\text{В}) = 568$ . Подходит иодид рения  $\text{ReI}_3$  (или  $\text{Re}_3\text{I}_9$ ), который как раз представляет собой полимер с треугольными фрагментами  $\{\text{Re}_3\}$ .

При взаимодействии  $\text{HReO}_4$  с аммиаком выпадает осадок **перрената аммония**  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . При нагревании  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  в атмосфере водорода при  $1000^\circ\text{C}$  происходит восстановление до металлического рения, а в атмосфере азота при  $400^\circ\text{C}$   $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  разлагается до оксида  $\text{ReO}_2$ , в котором массовая доля рения равна 85,3%.

Таким образом, **М** = Re, **А** =  $\text{HReO}_4$ , **В** =  $\text{Re}_3\text{I}_9$ , **С** =  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , **Д** =  $\text{ReO}_2$ .

Уравнения реакций:



Т.к. в образовании связей металл-металл участвуют только d-электроны, а рений в  $\text{Re}_3\text{I}_9$  имеет конфигурацию  $d^4$ , то суммарное число d-электронов равно 12. Т.к. в треугольнике  $\{\text{Re}_3\}$  три связи металл-металл, то на каждую приходится по 4 электрона, значит **кратность связи равна 2**.

5 формул **М**, **А** – **Д** по 1 баллу = **5** баллов

Уравнения реакций **1** – **5** по 1 баллу = **5** баллов

Расчет кратности связи в  $\text{Re}_3\text{I}_9$  = **1** балл

Название  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  = **0.5** балла

*Всего за пункт: 11.5* баллов

2. Уже известно, что **М** – рений, тогда формула кластерного комплекса  $\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]$ . Можно рассчитать степень окисления рения, которая равна +4, значит конфигурация рения  $d^4$ . Суммарное число d-электронов для 4 ионов металла равно 12. В тетраэдре 6 связей металл-металл, поэтому на каждую приходится по 2 электрона, значит **кратность связи равна 1**.



Происходит окисление  $\text{Re}^{+3} \rightarrow \text{Re}^{+4}$  и восстановление  $\text{Q}^0 \rightarrow \text{Q}^{-2}$ . Для баланса необходим еще восстановитель, в качестве которого выступают цианид ионы:  $2\text{CN}^- \rightarrow (\text{CN})_2^0$ . Т.к. **Г** не участвует в ОВР, то он остается в виде **КI**.

Таким образом итоговое уравнение реакции **6**:



Т.к. при длительном нагревании  $(\text{CN})_2$  превращается в аморфный полимер - парацян  $(\text{CN})_x$ , то также возможен процесс  $x(\text{CN})_2 \rightarrow (\text{CN})_{2x}$

Уравнение реакции = **1** балл

Расчет кратности связи = **2** балла

*Всего за пункт: 3* балла

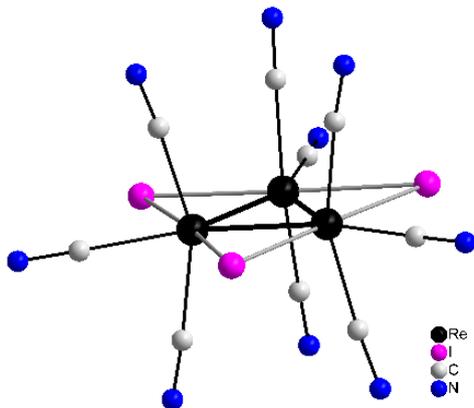
3. Т.к. сказано, что «треугольное кластерное ядро (металлоостов  $\{M_3\}$  и внутренние лиганды) соединения **B** сохраняется», то фрагмент  $\{Re_3I_3\}$  присутствует и в **E**. Заряд кластерного аниона в **E** равен  $5-$ , значит можно предположить, что в реакции  $Re_3I_9 + KCN$  образуется соединение  $K_5[Re_3I_3(CN)_x]$ .

На масс-спектре комплекса **E** наблюдается сигнал с  $m/z = 646,25$ . Т.к. расстояние между соседними пиками на спектре равно  $0,5m/z$ , то заряд указанного продукта разложения равен  $2-$ . Таким образом на масс-спектре приведен сигнал для частицы  $K_3[Re_3I_3(CN)_x]^{2-}$ . Ее молекулярная масса равна  $646,25 \cdot 2 = 1292,5$  г/моль. Исходя из этого несложно рассчитать, что  $x = 9$ , а формула **E** –  $K_5[Re_3I_3(CN)_9]$ .

Таким образом итоговое уравнение реакции 7:

$3ReI_3 + 11KCN \rightarrow K_5[Re_3I_3(CN)_9] + (CN)_2 + 6KI$  (Поскольку степень окисления рения меняется, цианид-ионы выступают в качестве восстановителя).

Аналогично строению  $Re_3I_9$  в анионе  $[Re_3I_3(CN)_9]^{5-}$  к каждому атому рения координированы три CN-группы, таким образом его строение:



На ЯМР-спектре присутствуют два сигнала, относящиеся к аксиальным и экваториальным CN-группам в анионе, соотношение которых  $6:3 = 2:1$ .

Можно рассчитать, что в **E** два атома рения имеют степень окисления  $+2$ , а один  $+3$ , значит число d-электронов равно  $5+5+4 = 14$ . На каждую связь металл-металл приходится по  $4,67$  электрона, значит **кратность связи равна 2,33**. Или две двойных связи и одна тройная.

Таким образом, при переходе **B**  $\rightarrow$  **E** кратность связи меняется.

Установление состава кластерного аниона = 2 балла

Строение кластерного аниона (рисунок) = 1 балл

Уравнение реакции = 1 балл

Отнесение сигналов в  $^{13}C$ -ЯМР = 1 балл

Расчет кратности связи и вывод о ее изменении = 2 балла

*Всего за пункт: 7 баллов.*

4. Для начала нужно установить **L**. Очевидно, что на каждом ЯМР-спектре  $K_x[\{M_4L_4\}(CN)_{12}]$  есть по одному сигналу от CN-групп (т.к. они все эквивалентные). Вероятнее всего это сигналы с интенсивностью 3 (вряд ли в четырех лигандах **L** 36 атомов углерода и 36 – азота). Значит от лиганда **L** на спектрах сигналы с интенсивностью 1. По углеродному спектру смотрим, что есть ещё два типа атомов, и (если цианидов 12) их по 4 штуки. Аналогично по азотному: 12 «цианидных» азотов, значит 4 азота в лигандах **L**. В итоге получилось, что на 4 лиганда **L** приходится  $C_4C_4N_4$ . Делим на 4 лиганда, получаем  $CCN$ .

Широко используемый в лабораториях органической растворитель – это ацетонитрил  $CH_3CN$ , значит лиганд **L** – его депротонированная форма  $CCN^{3-}$ .

Получили, что **F** –  $K_x[\{Re_4(CCN)_4\}(CN)_{12}]$ . Осталось определить  $x$ . По данным элементного анализа несложно рассчитать, что  $x = 8$ , значит **F** –  $K_8[\{Re_4(CCN)_4\}(CN)_{12}]$ .

Как было сказано выше, сигналы с интенсивностью 3 в ЯМР-спектрах относятся к CN-группам, сигнал 66,82 на  $^{14}\text{N}$ -спектре – это  $(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})^{3-}$ . Сигналы на  $^{13}\text{C}$ -спектре: 144,20 –  $(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})^{3-}$ , 189,34 –  $(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})^{3-}$ .

Другие неорганические продукты образования лиганда **L** из цианида калия –  $\text{K}_2\text{NCN}$  и  $(\text{CN})_2$ .  
Уравнение **8**:  $4\text{ReI}_3 + 28\text{KCN} \rightarrow \text{K}_8[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] + 12\text{KI} + 4\text{K}_2\text{NCN} + 2(\text{CN})_2$

Установление лиганда **L** = 2 балла

Установление формулы **F** = 2 балла

Отнесение сигналов ЯМР спектров = 1.5 балла

Продукты  $\text{K}_2\text{NCN}$  и  $(\text{CN})_2$  = 1 балл

Уравнение реакции = 1 балл

Всего за пункт: 7.5 баллов.

**Всего за задачу: 29 баллов**

Задача составлена по материалам следующих статей:

1. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., A.I., Kozlova S.G., Yanshole V.V., Mironov Y.V. The  $\{\text{Re}_4\}$  Tetrahedral Cyanometalate Cluster Anion  $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$  with Inner  $(\mu_3\text{-CCN})^{3-}$  Ligands and Its Features in Coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  Cations // Inorg. Chem. 2020, 59, 14, 9710–9717
2. S.S. Yarovoy, Y.M. Gayfulin, A.I. Smolentsev, V.V. Yanshole, Y.V. Mironov. Stabilization of  $\text{Re}_3^{7+}/\text{Re}_3^{8+}$  Metalloclusters by Cyanide Ligands in New Trinuclear Rhenium Cluster Complexes  $[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{4-}/[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{5-}$  (X = Br or I) // Inorg. Chem. 2021, 60, 8, 5980–5987
3. A.S. Pronin, A.I. Smolentsev, Y.V. Mironov. One-step synthesis of tetrahedral rhenium chalcocyanide cluster complexes  $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) using  $\text{ReI}_3$  // Russ. Chem. Bull., 2019 68, 777–781

**Задача 5 (П.А. Демаков).**

**1.** Формулы солей, находящихся в пронумерованных пробирках:

**1** –  $\text{NiCl}_2$ . Образует ярко-синий аммиачный комплекс. Зеленоватое простое вещество, образующее одноэлементный анион –  $\text{Cl}_2$ .

**2** –  $\text{CrCl}_3$ . Образует серо-зеленый амфотерный гидроксид, растворяющийся в щелочах с образованием изумрудно-зеленых гидроксокомплексов.

**3** –  $\text{TmCl}_3$  ( $\omega_{\text{Tm}} = 61.36\%$ )

**4** –  $\text{PrCl}_3$ . Полное сходство наблюдений для пробирок **3** и **4** наводит на мысль, что катион в **4** должен быть сходен с катионом **3**, т.е. тоже относиться к ряду лантаноидов. Среди акваионов лантаноидов  $\text{Pr}^{3+}$  имеет светло-зеленую окраску, похожую на окраску  $\text{Tm}^{3+}$ .

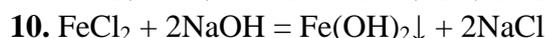
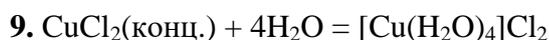
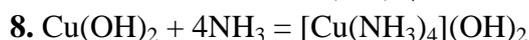
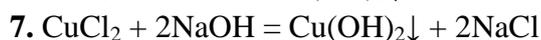
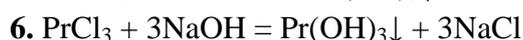
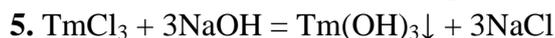
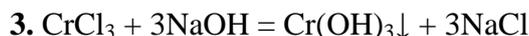
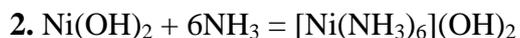
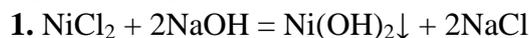
**5** –  $\text{CuCl}_2$ . Образует голубой осадок гидроксида и синий аммиачный комплекс. Хлороаквакомплексы  $\text{Cu}^{2+}$  имеют зеленую окраску, которая наблюдается в достаточно концентрированных растворах  $\text{CuCl}_2$ . Он не реагирует с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , но добавление раствора перекиси водорода приводит к разбавлению системы и полному переходу зеленых хлороаквакомплексов в ион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , имеющий голубую окраску.

**6** –  $\text{FeCl}_2$ . Образует гидроксид грязно-зеленой окраски, которая обусловлена частичным окислением  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  (чистый  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  почти бесцветен). В то же время, окисление железа(II) в растворах идет значительно медленнее, чем процессы, происходившие в пробирках **7** и **8**.

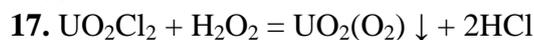
**7** –  $\text{RbMnO}_4$ . Фиолетовый раствор, превращающийся в бурый осадок в характерной реакции окисления перекиси водорода. Фиолетовый феррат-анион окислял бы также аммиак, чего не происходит, судя по отсутствию изменений при добавлении раствора  $\text{NH}_3$ .

**8** –  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . Номер периода **7**, соединения подавляющего большинства элементов которого не выйдет «подержать в руках», а также окраски, частично напоминающие шестивалентный хром, наводят на шестивалентный уран.

Уравнения реакций:



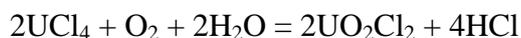
**16.**  $2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$  (На самом деле, «диуранат аммония» не существует, а соединение указанного состава представляет собой нерастворимый сольват амфотерного  $\text{UO}_3$  с водой и аммиаком. Поэтому он имеет окраску, отличную от окраски диуранатов щелочных металлов.)



**2.** Перманганат рубидия вместе с бурым осадком оксида марганца(IV) на стенках пробирки образовались, по всей видимости, в результате диспропорционирования темно-зеленого манганата рубидия на воздухе:



Аналогично, соль уранила образовалась в результате окисления на воздухе соли урана(4+), имеющего в водных растворах зеленую окраску:



**3.** Вопрос подразумевает творческий подход участника. Предложения автора – светло-зеленый *трис*-(оксалато)феррат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  или соль ярко-зеленого акваиона  $\text{V}(\text{III})$  с любым неокрашенным анионом, например,  $\text{VCl}_3$  или  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**4.** «*All animals are equal, but some animals are more equal than others*» – крылатое выражение из притчи «Скотный двор» британского писателя Джорджа Оруэлла.

*Система оценивания:*

**1.** 8 формул по **1** баллу + 17 уравнений реакций по **1** баллу + расчет **1** балл = **26** баллов.

**2.** 2 объяснения (окраска исходного вещества) с уравнением реакции по **2** балла = **4** балла.

**3.** Формула подходящей соли = **1** балл.

**4.** Верное указание писателя (фамилии достаточно) = **1** балл.

**Всего 32 балла.**