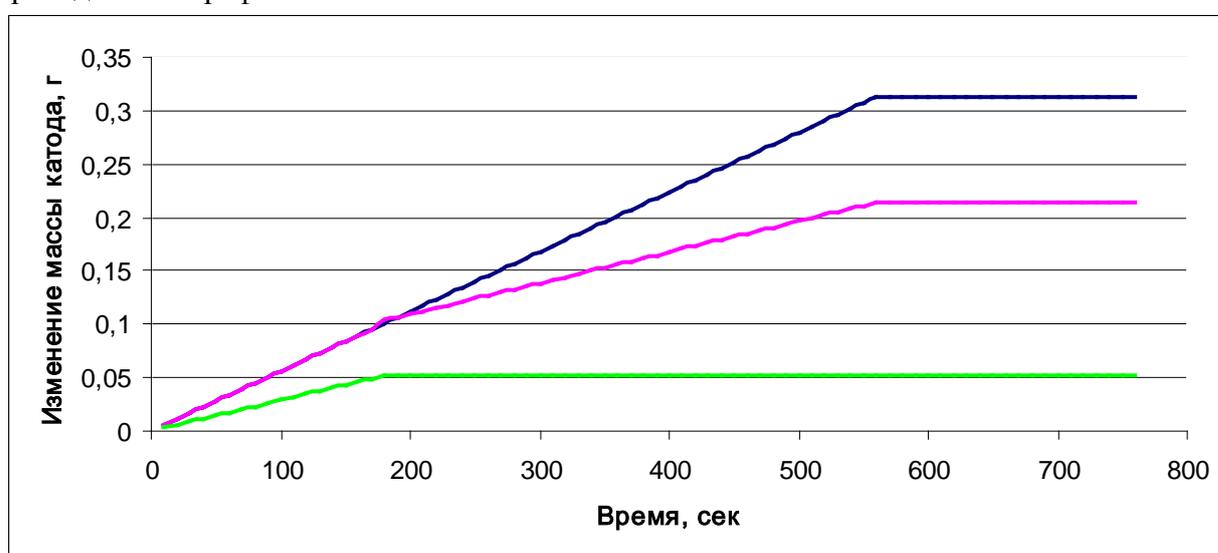


Злобный гений преступного мира профессор Мориарти решил отравить Шерлока Холмса. Для этого он аккуратно проколол куриное яйцо, предназначавшееся Холмсу, и впрыснул в него раствор соли неизвестного металла. Холмс, однако, так увлёкся распутыванием очередного дела, что забыл даже про еду. Когда же он решил приготовить яичницу, яйцо заметно испортилось. Разбив его, Холмс обнаружил внутри красновато-оранжевую жижу, которая заметно светилась при облучении ультрафиолетом. Это явление, равно как и отсутствие запаха явно испортившегося яйца его весьма заинтересовало. Добавив к аликвоте окрашенной жижи нитрата серебра или сульфата меди, Холмс неизменно получал чёрную массу. При добавлении солей цинка или бария никаких видимых изменений не наблюдалось.

Холмс взял 10 г испорченного яйца, добавил 10 г 5% раствора нитрата серебра, перемешал и подверг смесь электролизу при силе тока 0,5А. В качестве сравнения, он электролизировал исходный раствор нитрата серебра. В качестве второго сравнения он взял ещё 10 г яичной жижи и также подверг её электролизу. Результаты электролиза приведены на графике.



Изломы на графике соответствовали временам 193, 181, 567,5 секунд соответственно. (цифры соответствуют изломам по графикам снизу вверх)

Полученных данных Холмсу хватило не только для того, чтобы установить тип и количество яда, но и определить страну его поставщика. Получившаяся же в ходе хранения яйца жижа была эффективно им использована для нанесения секретных меток на документы.

Какое вещество и в каком количестве было внесено в яйцо?

Так как соль неизвестного металла подвергалась электролизу, то она растворима. Это отменяет варианты внесения нерастворимых сульфидов и селенидов кадмия. Был внесён нитрат или ацетат кадмия. Анион определяется из двух качественных наблюдений. Первое: барий показывает отсутствие карбонатов, сульфатов, фторидов и фосфатов. Второе – графики электролиза нитрата серебра и жижи, обработанной нитратом серебра, имеет одинаковый начальный отрезок. Это указывает на присутствие серебра в ионном виде, то есть отсутствие ионов-осадителей. Растворимыми являются нитрат серебра, серебряные соли органических кислот.

Неизвестный металл и его количество определяются из данных электролиза. Разницы в массе почти точно в два раза для электролиза серебра и неизвестного металла (на отрезках до первого излома, то есть примерно по 190 секунд каждый) указывает на различие либо атомных масс в два раза (при одинаковой валентности),

либо валентности в два раза (при одинаковой или близкой атомной массе). В первом случае подходящих элементов нет. Во втором – подходят кадмий и палладий.

Количество кадмия рассчитывается из данных второго графика. Начальный отрезок (до 181 секунды) соответствует электролизу серебра, взятого в избытке. Отрезок от 181 до 567,5 секунды – электролизу кадмия. Проведём расчёт

$$m = M_r \cdot I \cdot t / 2 \cdot F = 112 \cdot 0,5 \cdot 386,5 / 2 \cdot 96484 = 0,112 \text{ г (металла)}$$

или 0,001 моль соли

Если соль – нитрат, то её масса равна 0,236 г

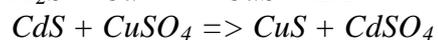
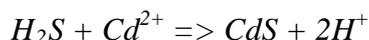
Если соль – ацетат, то её масса равна 0,230 г

Принимаются и другие ответы, если они удовлетворяют растворимости соответствующих солей кадмия и серебра.

Опишите процессы, происходившие в яйце. Приведите уравнения реакций.

В яйце началось гниение белка и начал выделяться сероводород. Сероводород реагировал с ионами кадмия, образуя коллоидный сульфид кадмия, стабилизированный белком (как за счёт тиольных групп, так и за счёт вязкости раствора белка) При добавлении нитрата серебра или соли меди образовывались сульфид серебра и меди соответственно. (так как они существенно менее растворимы чем сульфид кадмия). Жижга приобретала чёрный цвет. Цинк и барий не вытесняют кадмий из его солей. Барий, помимо прочего, свидетельствует об отсутствии карбонатов и сульфатов (а также фосфатов, фторидов и силикатов)

Белок -> сероводород (приведшие реакцию распада цистеина получают дополнительный балл)



Почему жижга светилась под действием ультрафиолета?

Частицы сульфида кадмия – квантовые точки, способны флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения. Поэтому полученный раствор светился.

Насколько однородны частицы, ответственные за свечение? Как они называются? Ответ поясните.

Частицы называются квантовые точки. В данном случае, они скорее всего достаточно крупные и однородные. Связано это с тем, что в процессе гниения сероводород выделяется очень медленно. Поэтому вероятнее не образование новых частиц, а рост уже зародившихся. От агрегации и оседания их защищает белок яйца, содержащий множество тиольных групп.

Удалась бы затея Мориарти, если бы он использовал соли ртути? Ответ поясните.

Скорее всего, удалась бы. Соли ртути очень сильные консерванты и яйцо не испортится. Хотя ионы ртути прочно связываются яичным белком (сырое яйцо – первое средство при попадании солей ртути в желудок), при переваривании последнего ферментами они освободятся.