

Образовательный центр «Сириус»

# VII Химическая образовательная программа

Тема номера:

**Рутений**

**Образовательный  
центр «Сириус»**

**VII Химическая  
образовательная  
программа**

**1 сентября —  
19 сентября 2020**

# Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

## Главные редакторы:

Андрей Дроздов  
Вадим Ерёмин

## Редакторы:

Арсений Соловьев  
Екатерина Жигилева

## Дизайн-макет и вёрстка:

Святослав Сайко

## Иллюстрации:

Святослав Сайко  
Елизавета Семёнова

## Фотографии:

Андрей Дроздов  
Святослав Сайко  
Елизавета Семёнова  
Алексей Складчиков  
Наталья Хлебцевич

Фото предоставлены авторами статей и участниками VII химической образовательной программы

## Авторы статей:

Максим Андреев  
Евгений Бычков  
Андрей Дроздов  
Владимир Долженко  
Вадим Ерёмин  
Денис Ратников  
Дмитрий Раенко  
Арсений Соловьев  
Екатерина Жигилева  
Никита Чернов  
Наталья Хлебцевич

## А 0.1 Содержание

### 6 Химики в Сириусе

7 А 1.1 Вступительное слово

12 А 2.1 Сириус – это мы!

14 А 2.2 Конкурс фотографий

15 А 3.1 Статистика смены

### 16 Теория

17 В 1.1 52-я Международная химическая олимпиада

30 В 2.1 Задачи преподавателей

36 В 2.2 Задачи победителей конкурса

40 В 3.1 Рутений

### 48 Практикум

49 С 1.1 Определение антоцианов в напитках

52 С 2.1 Химия рутения

### 60 Не только о химии

61 D 1.1 Селено-кадмиевые стекла

68 D 2.1 Титан (+3) в кристаллической глазури

74 D 2.2 Надглазурная роспись в работах художника Императорского фарфорового завода Юлии Жуковой

80 D 3.1 Рутений в филателии

82 D 3.2 Ответы на задачи



## Химики в Сириусе

## Вступительное слово

### A 1.1

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель VII химической образовательной программы, доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VII химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

Дорогие друзья! Вот и закончилась наша олимпиадная образовательная программа. Как один миг пролетели эти девятнадцать сентябрьских дней, баловавших нас не только теплом уходящего лета, но и встречами с вами в аудиториях и лабораториях «Сириуса». Сотрудники образовательного центра сделали почти невозможное – то, о чем буквально пару месяцев назад мы не могли даже мечтать. Очные занятия, в том числе и практикум, выполнение практико-ориентированных задач в лабораториях Научного парка. И все это – на фоне общемирового бедствия – пандемии. Мы благодарны «Сириусу» за то, что мы оказались в «чистой зоне», где все живут и чувствуют себя защищенными от внешнего мира. И где царит полная свобода творчества, где каждый день происходит встреча с новым, и ты начинаешь понимать, что знание не имеет границ. На смену были приглашены те, кто попал в число участников заключительного этапа Всероссийской олимпиады, которая должна была пройти в Москве. Но природа распорядилась иначе, поэтому среди вас, приехавших на сентябрьскую смену в «Сириус», не было ни победителей, ни призеров. Все были равны перед стартом. И тем приятнее тем из вас, кто стал победителем нашей олимпиады, завершившей образовательную программу. Мы по-

старались сделать так, чтобы она хоть как-то заменила вам несостоявшийся «Всеросс».

Наша образовательная программа, седьмая по счету, организована Химическим факультетом МГУ имени М.В. Ломоносова и Центром педагогического мастерства (г. Москва). В числе преподавателей и лаборантов на смене трудились кандидаты наук, сотрудники, студенты и аспиранты МГУ, в недавнем прошлом – победители Всероссийской и Международных олимпиад по химии. В выполнении практико-ориентированных задач участвовали сотрудники кафедры художественной керамики Художественно-промышленной академии имени С.Г. Строганова.

Седьмым по счету является и наш журнал, который вы держите в руках. Он будет напоминать вам о нашей смене. Тема этого номера звучит лаконично – «Рутений». Химия этого элемента, названного в честь нашей страны, интересна и многогранна. В ней еще очень много «белых пятен». Многие из вас при работе в практикуме познакомились с этим элементом впервые, изучили свойства его соединений и научились их определять спектрофотометрически. Химии рутения посвящен увлекательный практикум,

а также статья, специально написанная для журнала известным специалистом в этой области, доцентом В.Д. Долженко. Начиная с этой смены, мы стали активно развивать на практических занятиях еще одну тему – определение природных соединений в напитках и соках. Об этой немного неожиданной на первый взгляд теме исследований вам напомнит небольшая статья, помещенная в журнал. В нем вы также найдете традиционные рубрики задач педагогов и задач школьников, ставших победителями конкурса. В журнале представлены и фотографии победителей фотоконкурса «Моя чистая зона», в котором приняли участие многие из вас. Пусть эти фотографии напомнят вам о Сириусе, о летнем тепле и о днях, проведенных вместе!

В журнале вы найдете и короткий отчет о недавно завершившейся Международной химической

олимпиаде, которая впервые прошла в дистанционном формате. Там же приведены самые интересные задачи олимпиады, и у вас будет возможность поставить себя на место участников и ощутить атмосферу этой олимпиады. Надеемся, что некоторые из вас в следующем году попадут в состав команды России и смогут проявить себя на этом соревновании – самом авторитетном в мире химии.

Желаем Вам успехов в изучении химии, побед на олимпиадах и крепкого здоровья!

Руководители программы

Андрей Дроздов  
Вадим Еремин



Сириус поразил меня не только насыщенностью образовательной программы, но и дружеской атмосферой людей, которые собрались с разных регионов страны.

Однажды наши кураторы собрали нас (команду «Наука 4», в которой помимо меня было ещё 17 химиков-коллег) в досуговом номере, где мы собираемся, играем в настольные игры и просто ведём интересную беседу. Благодаря игре, в которой кураторы задействовали диалог между участниками, я узнал, насколько разными и талантливыми могут быть люди: кто-то безупречно играет на гитаре, у кого-то 2-й взрослый разряд по шахматам, другой увлекается конным спортом и т. д. Каждый был успешен в чём-то, и всех нас, детей от Сахалина до Калининграда, объединяло одно — химия

Гаджиев Хафиз, Махачкала

## А 2.1 Сириус – это мы!



Для меня Сириус — это место, которое не только расширило мои горизонты в науке и творчестве, но и помогло определить своё место в жизни

**Гаджиев Хафиз, Махачкала**

Химия - это круто! Только тут ты можешь решать задачки методом научного тыка

**Шелобков Михаил, Саранск**



Чистая зона — это территория под куполом, куда не проникает черная Covid-магия.

**Воронов Александр, Москва**

Термометрия — тонкая грань между пребыванием в чистой зоне и отправкой в грязную

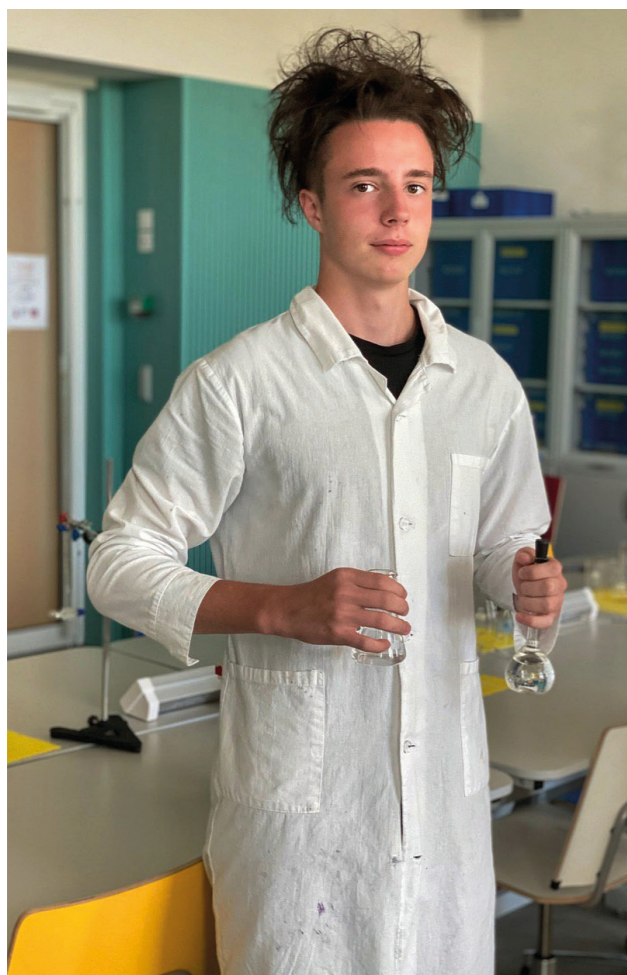
**Касимовская Валерия, Санкт-Петербург**

Сириус для меня — это крутой опыт и возможность заниматься тем, чем действительно хочется, а не тем, чем заставили

**Антистова Ксения, Петушки**



## А 2.2 Конкурс фотографий



Росляков Сергей, Магнитогорск

### Дорогие друзья!

В этом году продолжается творческий конкурс. Мы получили много ваших отличных фотографий, сделанных в Сириусе в этом сентябре. Благодарим всех за участие и публикуем фотографии финалистов.



Терентьева Кристина, Магнитогорск  
Обухова Софья, Ижевск  
Росляков Сергей, Магнитогорск



Смирнова Соня, Санкт-Петербург

## А 3.1 Статистика смены



**13246**  
фотографий  
сделано

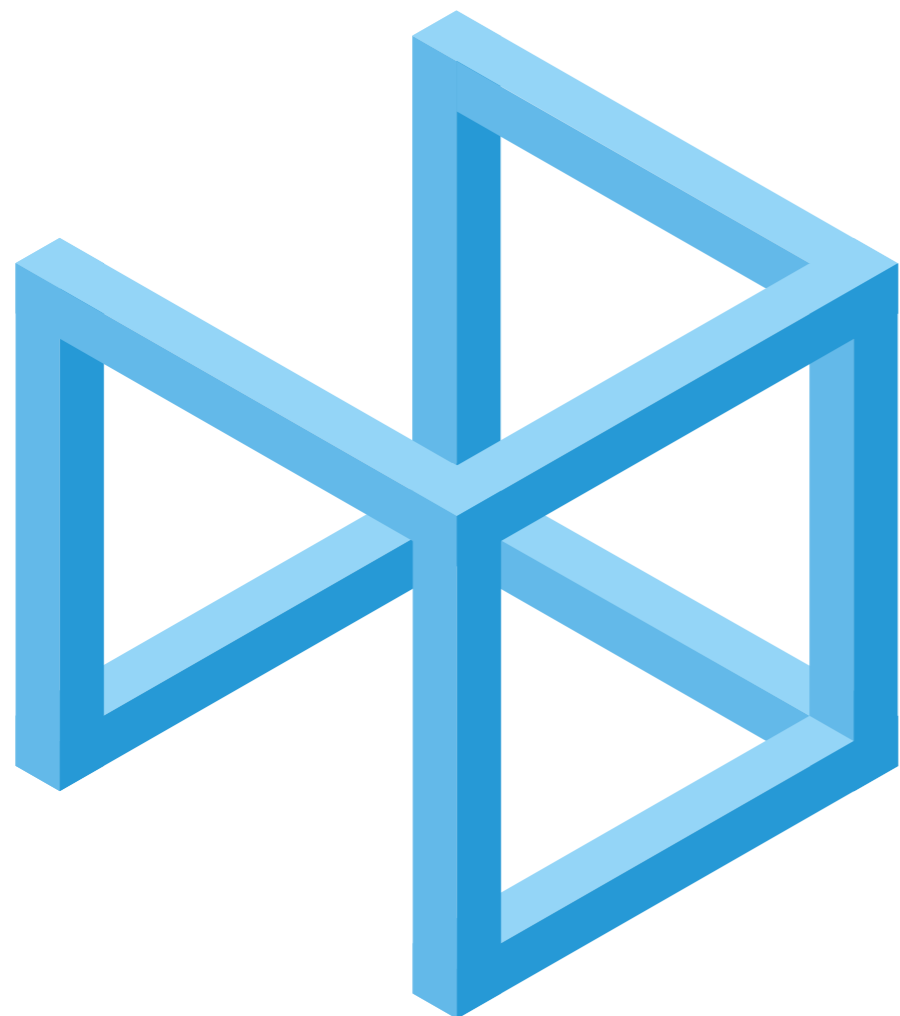
**99999**  
задач решены

**287**  
формул забыто

**18357**  
бутылок воды  
выпито

**9218**  
новых друзей  
встречено





## Теория

### В 1.1

## 52-я Международная химическая олимпиада (дистанционный тур)

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VII химической образовательной программы, профессор МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

С 23 по 29 июля 2020 года в сети состоялась самая необычная Международная химическая олимпиада школьников (МХО) в истории. Она получила очередной, 52-й, номер и необычное дополнение к названию: «дистанционный экзамен». Тем самым организаторы подчеркнули, что из-за пандемии коронавируса все традиционные очные мероприятия олимпиады отменяются, а само соревнование проходит в удаленном режиме. Организатором выступила Турция в лице своего Национального совета по научно-техническим исследованиям (Tubitak).

В дистанционном режиме удалось провести все основные этапы олимпиады: международное жюри обсуждало задачи, руководители команд переводили их на свои родные языки, а участники олимпиады решали задачи и заполняли листы ответов у себя дома, под наблюдением видеокamer и национальных наблюдателей. Ответы сканировались и проверялись параллельно руководителям команд и организаторами, которые затем на апелляции приходили к единому мнению относительно оценки. Конечно, в та-

ких условиях речь об организации экспериментального тура идти не могла, поэтому МХО-2020 включала только один теоретический тур.

За 5 часов участникам надо было решить 9 задач, которые включали 79 вопросов (от 3 до 17 на задачу) и занимали, вместе со справочными материалами и листами ответов, 87 страниц! Вот чем отличается МХО от остальных олимпиад высокого уровня: не сложностью вопросов, а их количеством, и, как следствие, очень высокой скоростью решения, которая необходима, чтобы добиться успеха.

Тем удивительнее результаты (они были объявлены на дистанционной церемонии закрытия: <https://icho2020.tubitak.gov.tr/>). Абсолютное первое место занял американский школьник Мен-Фу Чен, который набрал 99.07 баллов из 100 возможных. Лучший из нашей команды – Илья Чайка из Челябинской области – набрал 92.11 балла и занял 19-е место. Он получил золотую медаль. Всего золотых медалистов было 26, все они набрали больше 90 баллов.



Остальные три российских школьника – Евгений Епифанов (Ижевск, последний год учился в Москве), Василиса Кислицына (Москва) и Виктор Носов (Санкт-Петербург) – завоевали серебряные медали. Всего в олимпиаде участвовало 235 школьников из 60 стран. Часть стран в условиях самоизоляции просто не успела провести отбор и сформировать национальные команды.

С химической точки зрения 52-я МХО не отличалась оригинальностью. Было много простых вопросов, в условия включались многочисленные подсказки и указания к решению (в основном, для политкорректности). Заслугой научного комитета стало то, что во многих задачах удалось продемонстрировать национальные особенности Турции. Почти половина задач – 4 из 9 – была посвящена органической химии, две задачи было по физической химии, две – по неорганической и одна – по аналитической химии.

Для того, чтобы вы могли сами оценить уровень олимпиады, мы приводим четыре наиболее ин-

тересные задачи, в полном объеме и со всеми формулировками, но без листов ответов. Проверьте свои возможности, только имейте в виду, что на одну задачу «в боевых условиях» нельзя потратить больше, чем 300 минут / 9 задач = 33 мин 20 сек на одну задачу. Ответы на расчетные вопросы приведены в конце журнала.

В заключение хотим поздравить российскую команду с медалями! Чтобы попасть на МХО, ребятам пришлось выполнить колоссальный объем работы. Они прошли отбор на летние сборы, отбор в команду, учебные и установочные сборы, 4 олимпиады (отборочную, тренировочную, Менделеевскую и Международную), и все это – за полтора месяца! Трое из них уже стали студентами (Илья – химфак МГУ, Евгений – химфак ВШЭ, Виктор – химфак СПбГУ), а Василиса окончила только 10-й класс, поэтому ее олимпиадная карьера продолжается.

Надеемся, что и среди участников нашей смены есть будущие победители МХО! Но для этого требуется очень много работы и немного везения ☺

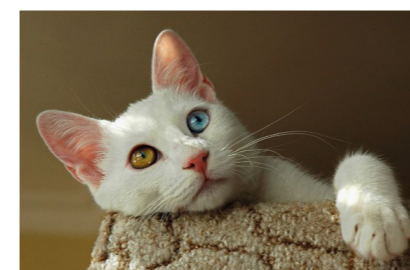


Команда России сразу после теоретического тура, который они писали в Москве, в Центре педагогического мастерства. Слева направо: Виктор Носов, Евгений Епифанов, Василиса Кислицына, Илья Чайка

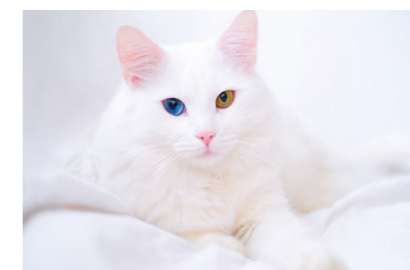
### Задача 1. Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки

Самые красивые чистопородные ванские кошки обитают только в бассейне озера Ван. Другая эндемическая порода – ангорские кошки. Их отличительной чертой являются разноцветные глаза.

Как и люди, кошки иногда испытывают стресс и приливы ярости. Настроение людей может быть улучшено при помощи мелатонина. Аналогично, кошачий стресс может быть подавлен благодаря природному органическому соединению непеталактону, выделяемому из кошачьего аттрактанта – растения котовника кошачьего. Непеталактон – десятиуглеродное бициклическое монотерпеноидное производное изопрена, содержащее два сочлененных кольца: циклопентановое и лактонное.



Турецкий ван

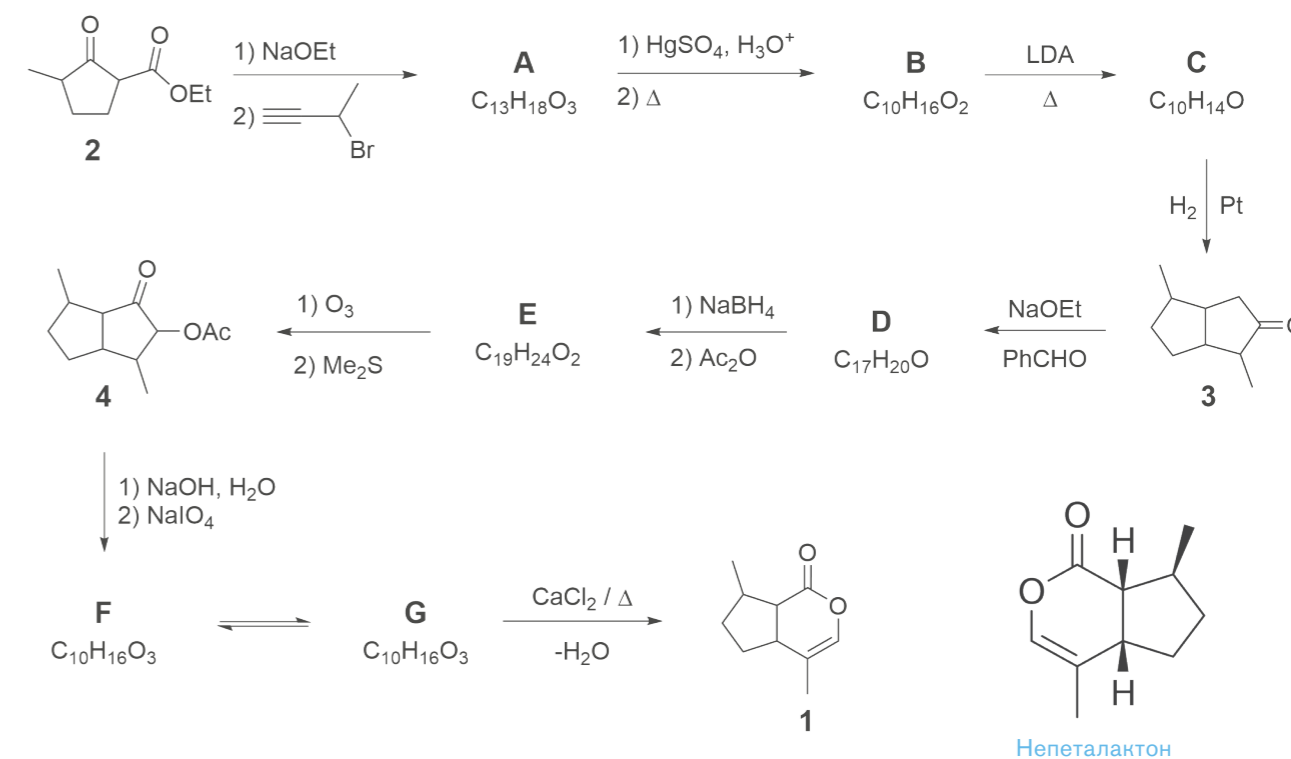


Ангорская кошка



Котовник кошачий

Полный синтез непеталактона:

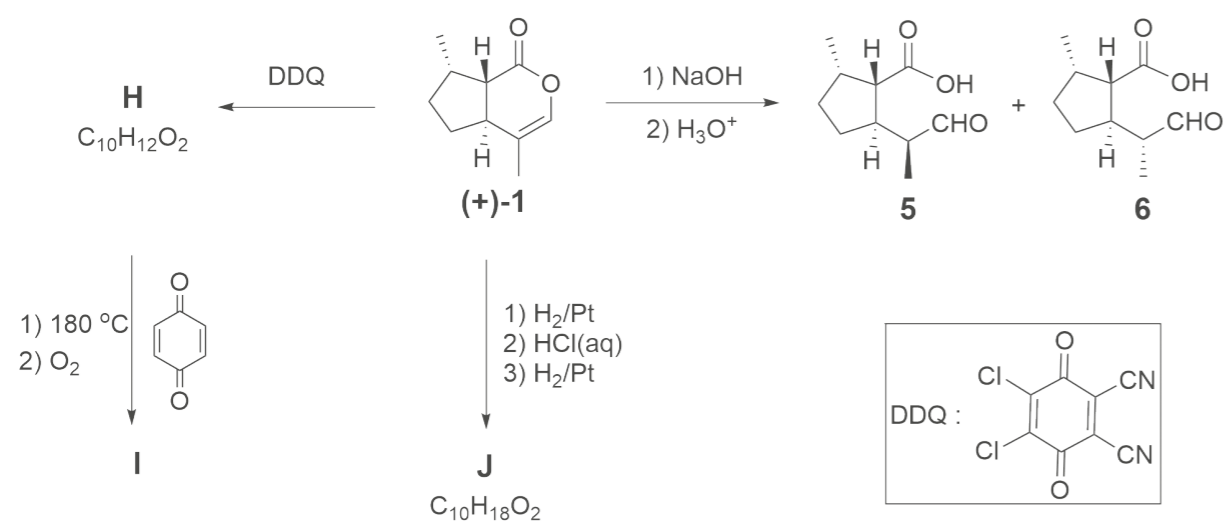


1.1 На схеме выше представлен полный синтез непеталактона. Изобразите структуры **A** – **G** без указания стереохимии.

**Подсказки:**

- В ИК-спектре соединения **A** присутствует сильная острая полоса при 3300 см<sup>-1</sup>.
- **A**, **B** и **F** – моноциклические, а **C**, **D**, **E** и **G** – бициклические соединения.
- В спектре <sup>1</sup>H ЯМР соединения **F** присутствует один дублет около 9.8 м.д.

Реакции непеталактона:



На схеме выше приведены некоторые реакции энантимерно чистого изомера непеталактона (**1**). Три продукта (**5**, **6** и **J**) используются в промышленности в качестве репеллентов.

**1.2.** Как соотносятся между собой **5** и **6**? Отметьте правильный(ые) ответ(ы).

- Энантимеры  
 Диастереомеры  
 Идентичные соединения  
 Stereoизомеры

Реакция **1** с DDQ приводит к образованию высокосопряженного соединения **H**, которое дает в результате взаимодействия с 1,4-бензохиноном при повышенной температуре соединение **I** с молярной массой 226.28 г/моль.

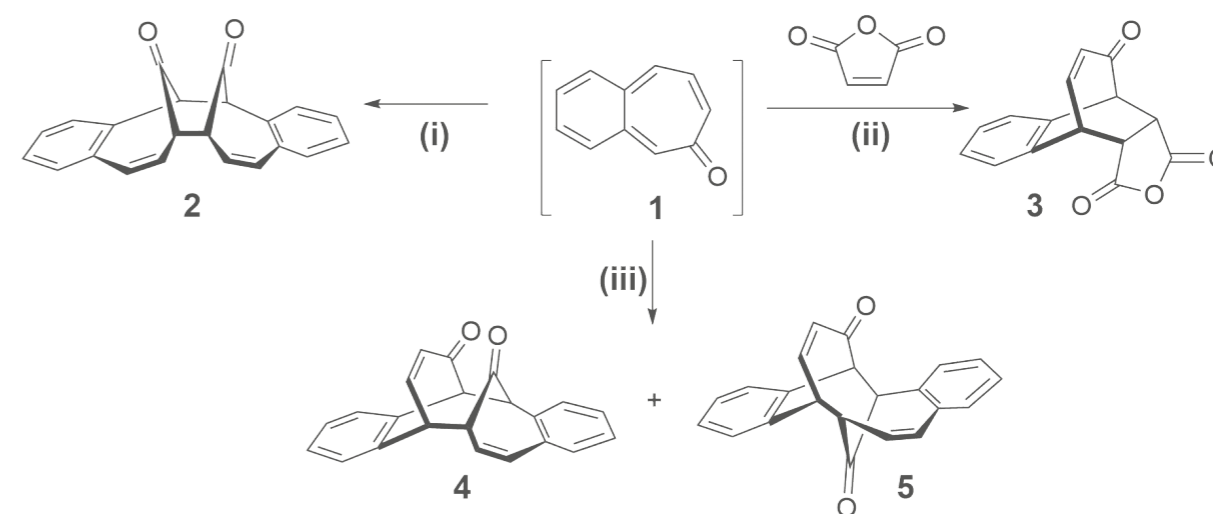
**1.3.** Изобразите структуры **H**, **I** и **J** с указанием стереохимии.

**Подсказки:**

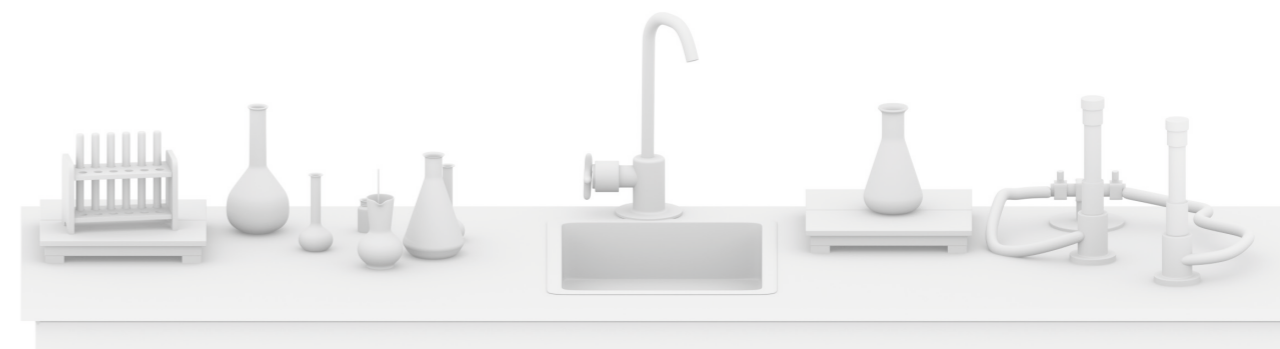
- В процессе образования **I** протекают последовательные перициклические реакции, а также реакция окисления (из-за присутствия O<sub>2</sub>). Процесс образования **I** сопровождается выделением хорошо известного газа.
- В ИК-спектре **J** присутствует сильная и очень широкая полоса между 3300 и 2500 см<sup>-1</sup>.

**Задача 4. Симметрия имеет значение!**

В органической химии есть множество реакций, протекающих через циклические переходные состояния. Их относят к перициклическим реакциям. Для объяснения стереохимии и энергии активации перициклических реакций используют правила, разработанные Робертом Вудвордом и Роалдом Хоффманом.



Правила Вудворда-Хоффмана				
Количество электронов	Электроциклические реакции		Циклоприсоединение	
	Термически (Δ)	Фотохимически (hν)	Термически (Δ)	Фотохимически (hν)
4n (n = 1, 2, ...)	Конротаторно (con)	Дисротаторно	Запрещено	Разрешено
4n + 2 (n = 1, 2, ...)	Дисротаторно (dis)	Конротаторно	Разрешено	Запрещено



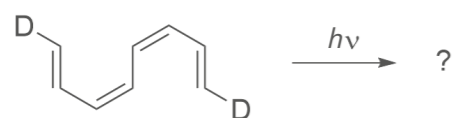
4.1. Заполните таблицу для реакций (i)–(iii) и продуктов 2–5.

Реакция	Продукт	[? + ?] циклоприсоединение	Δ или hν
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

Существуют три возможных изомера бензотропона. Если два изомера бензотропона были получены, то 3,4-бензотропон (**1**) выделить не удалось. Его нестабильность связывают с *o*-хиноидной структурой **1**, поскольку в ней отсутствует секстет электронов в бензольном кольце.

4.2. Изобразите структурные формулы стабильных изомеров бензотропона **A** (6 сигналов в <sup>13</sup>C-ЯМР) и **B** (11 сигналов в <sup>13</sup>C-ЯМР).

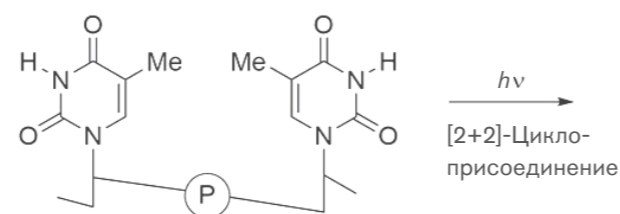
4.3. Когда указанный тетраен вступает в реакцию в фотохимических условиях, в соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана могут образоваться разрешенные по симметрии продукты с тремя различными размерами цикла. Отметьте правильный продукт в каждой строке.



<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

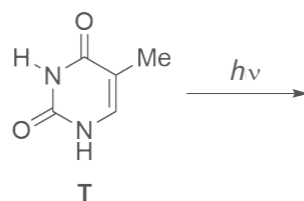


Профессор Азиз Санджар



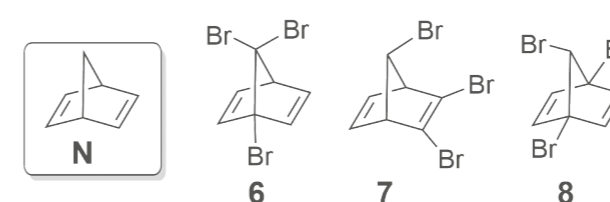
Нобелевская премия по химии в 2015 году была присуждена совместно турецкому ученому Азизу Санджару, шведскому ученому Томасу Линдалу и американскому ученому Полу Модричу "за исследование механизмов репарации ДНК". Пиримидиновые основания, содержащиеся в ДНК, могут вступать в реакцию фотохимического [2+2]-циклоприсоединения (см. рисунок выше) под действием УФ излучения, которое попадает на кожу человека, вызывая повреждение ДНК, что в итоге может привести к раку кожи. Исследования профессора Азиза Санджара посвящены механизму репарации ДНК при таком типе повреждения.

Одним из азотистых оснований, вступающих в фотохимическую реакцию под действием УФ излучения, является тимин (Т). Предположим, имеется раствор свободного тимина, который подвергли УФ облучению.



4.4. Указывая стереохимию, **изобразите** структурные формулы **всех возможных продуктов** реакции между двумя молекулами тимина. **Обведите** соединение(я), являющее(ие)ся хиральным(и). Для каждой пары энантиомеров достаточно нарисовать один изомер. Учтите, что в этой реакции участвуют только C=C связи.

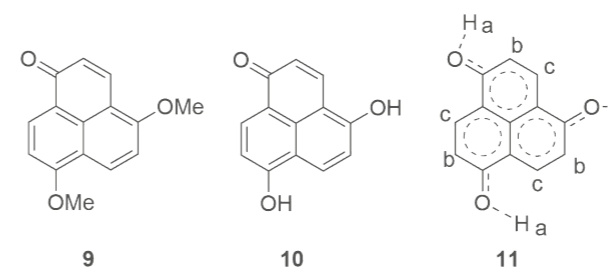
В литературе описано большое количество галогенированных производных норборнадиена (**N**). У трибромнорборнадиена (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>) есть шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из них (**6**, **7** и **8**) приведены ниже.



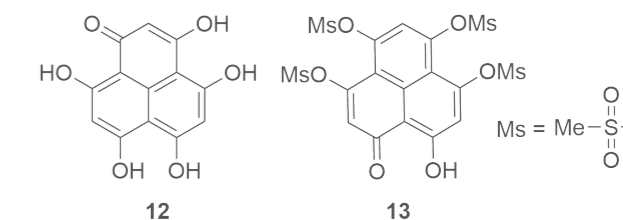
4.5. Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в <sup>13</sup>C-ЯМР спектрах изомеров **6**, **7** и **8**?

4.6. Изобразите структурные формулы трех оставшихся ахиральных (мезо) изомеров трибромнорборнадиена (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР соединения **9** – сложный. Две MeO- группы и все атомы водорода на бензольных кольцах различны. Однако, дифенол **10** имеет очень простой спектр ЯМР, в котором присутствуют сигналы только трех типов протонов (обозначены как a, b, и c). Симметричная усредненная структура всех резонансных форм обозначена как **11**.



4.7. Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в <sup>13</sup>C- и <sup>1</sup>H-ЯМР спектрах **12** и **13**?



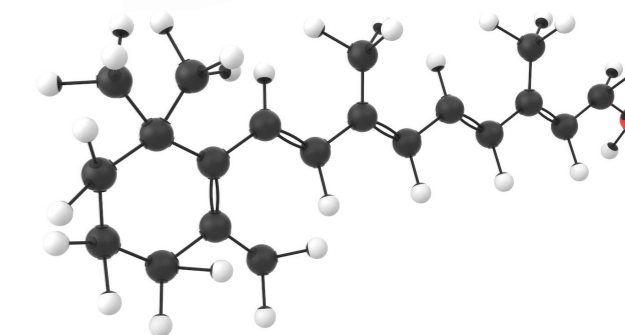
Задача 5. Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение



Город Конья



Морковь



Витамин А

Великий персидский поэт Мевлана (Руми) жил в городе Конья в 13 веке. А еще в этом городе выращивают 65% всей турецкой моркови, из которой получают витамин А.

Морковь – важный источник β-каротина, который придает овощу оранжевый цвет. Это вещество из группы каротиноидов – пигмент красно-оранжевого цвета, который содержится в овощах и фруктах и является провитамином А. β-Каротин превращается в витамин А, который участвует в работе иммунной системы и в механизмах зрения.

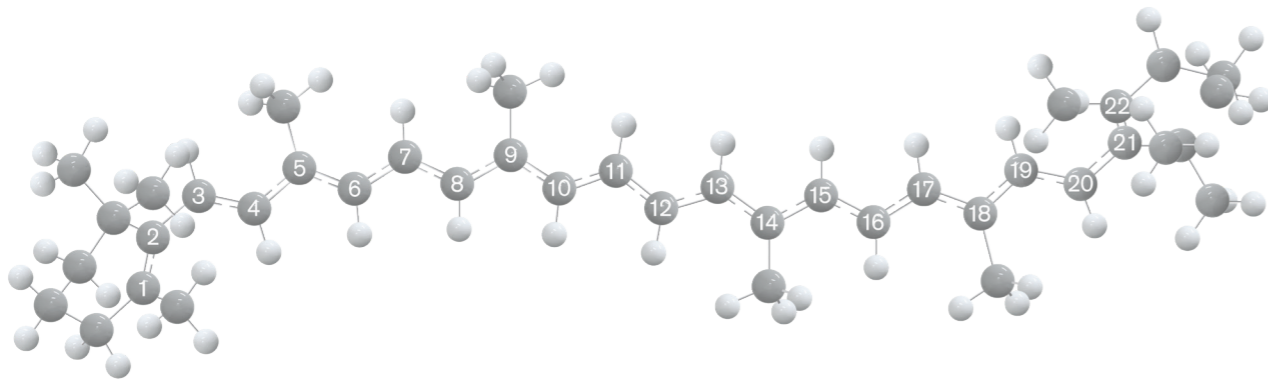


Рисунок 1. Модель молекулы β-каротина. Серые и белые кружочки – атомы углерода и водорода, соответственно. Пронумерованные атомы углерода образуют линейную сопряженную π-систему молекулы

В самом грубом приближении  $2p_z$ -электроны атомов С свободно движутся в молекуле, не взаимодействуя друг с другом. Такое движение π-электронов можно представить моделью **частицы в одномерном ящике** (ось  $x$ ) с бесконечно высокими стенками. Волновые функции и квантованные уровни энергии электрона в этой модели имеют вид:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right)$$

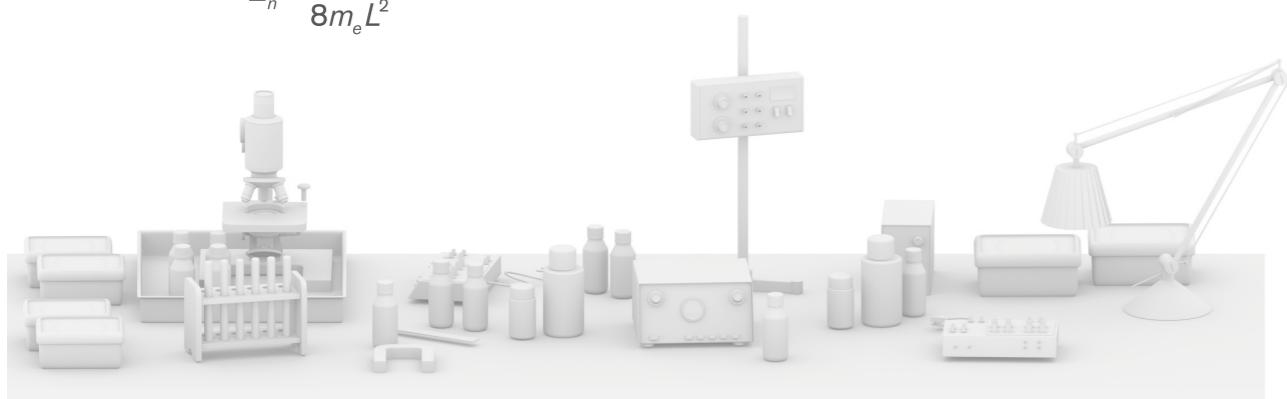
где  $n$  – квантовое число,  $n = 1, 2, \dots, \infty$ , а  $L$  – ширина ящика,

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2}$$

В двумерном прямоугольном ящике волновая функция является произведением одномерных волновых функций, а энергия равна сумме энергий движения в каждом из двух измерений. Выражение для энергии имеет вид:

$$E_n = \frac{h^2}{8m_e} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

где  $n_x, n_y$  – квантовые числа,  $L_x, L_y$  – размеры ящика в 2D модели.



5.1. Какие два из приведенных ниже утверждений верные?

β-Каротин имеет оранжевый цвет благодаря тому, что:

- поглощает в видимом диапазоне электромагнитного спектра;
- переход ВЗМО → НСМО происходит при поглощении ИК излучения;
- разность между 22-м и 23-м уровнями энергии равна энергии ИК фотона, имеющего длину волны, которая соответствует оранжевому цвету;
- молекула поглощает синий и зеленый свет, а желтый и оранжевый – пропускает;
- каротин поглощает в УФ-видимом диапазоне из-за того, что молекула не имеет постоянного дипольного момента.

В очень грубом приближении сопряженная система молекулы является линейной и к ней применима модель частицы в одномерном ящике (рис. 2). Ширина ящика равна  $L = 1.40 \times n_C$  (Å), где  $n_C$  – число атомов углерода в сопряженной системе.

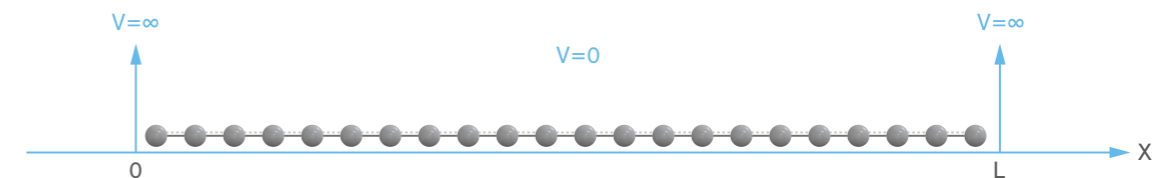


Рисунок 2. Схема сопряженной системы β-каротина – одномерного ящика шириной  $L$

5.2. Рассчитайте энергию (в Дж) первых двух уровней

5.3. Изобразите волновые функции, соответствующие первым двум уровням энергии. Пометьте необходимые точки на оси  $x$ .

5.4. Изобразите схематично диаграмму уровней энергии вплоть до  $n = 4$ , обращая внимание на расстояние между уровнями.

5.5. Чему равна полная π-электронная энергия (в Дж) молекулы?

5.6. Рассчитайте длину волны (в нм), при которой происходит переход между высшим заполненным и низшим свободным уровнями энергии.

Предположим, что все двойные связи в сопряженной системе имеют *транс*-конфигурацию. Движение π-электронов в такой системе моделируется двумерным прямоугольным ящиком с размерами  $L_x = 26.0$  Å,  $L_y = 3.0$  Å (рис. 3).

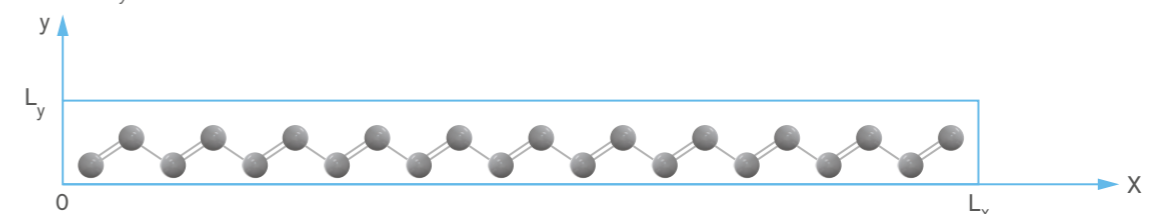


Рисунок 3. Схематическое изображение сопряженной системы β-каротина в двумерном ящике

5.7. Рассчитайте энергии (в Дж) высшего заполненного и низшего свободного уровней энергии, а также длину волны (в нм), при которой происходит переход между этими уровнями.

5.8. Каким должно быть значение  $L_x$  (в Å) в этой модели, чтобы молекула поглощала свет при  $\lambda_{\max} = 455$  нм, считая  $L_y$  постоянным и равным 3.0 Å? (Примите, что квантовые числа ВЗМО и НСМО – такие же, как в вопросе 5.7).

### Задача 8. Соединения бора и хранение водорода



Турция владеет 73% мировых запасов бора.

Боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) и боразан ( $\text{BNH}_6$ ) – одни из наиболее изученных материалов для хранения водорода. В этой задаче речь пойдет о химии бора и использовании его соединений для хранения водорода.

Бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – минерал бора, добываемый в Турции компанией ETI Mining Company.  $\text{NaBH}_4$  может быть получен восстановлением безводной буры металлическим натрием под высоким давлением водорода в присутствии диоксида кремния при 700 °С (процесс Байера). В этом процессе водород запасается в составе  $\text{NaBH}_4$ . Боразан ( $\text{BNH}_6$ ) может быть получен взаимодействием  $\text{NaBH}_4$  и сульфата аммония в суше тетрагидрофуране (ТГФ) при 40 °С.

**Подсказка:** синтез  $\text{BNH}_6$  надо проводить в вытяжном шкафу, т.к. одним из продуктов является горючий газ.  $\text{NaBH}_4$  – ионное соединение, а боразан – аддукт кислоты и основания Льюиса.

**8.1.** Напишите уравнение реакции синтеза  $\text{NaBH}_4$  из безводной буры, расставьте коэффициенты.

**8.2.** Напишите уравнение реакции синтеза боразана из  $\text{NaBH}_4$ , расставьте коэффициенты.

**8.3.** Изобразите пространственные структуры иона  $\text{BH}_4^-$  и молекулы  $\text{BNH}_6$ .

**8.4.** Рассчитайте массовую долю водорода в соединениях  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{BNH}_6$  (в %).

Водород, запасенный в обоих веществах, может быть выделен с помощью гидролиза при комнатной температуре в присутствии подходящего катализатора. При гидролизе 1 моль  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{BNH}_6$  выделяется 4 и 3 моль  $\text{H}_2$ , соответственно. При этом также образуется метаборат-анион, содержащий связи В–О.

**8.5.** Напишите уравнения реакций гидролиза  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{BNH}_6$ , расставьте коэффициенты.

Одним из наиболее простых устойчивых производных борной кислоты является оксид бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), но известны и сложные бораты, например  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , представляющий собой циклическую структуру со связями В–О. Поскольку  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет кислотный характер, он реагирует с водой с образованием борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). С другой стороны, нагревание  $\text{B}_2\text{O}_3$  с аммиаком под давлением приводит к образованию нитрида бора, который состоит из плоских графитоподобных листов, сформированных чередующимися атомами В и N.

**8.6.** Напишите уравнения реакций получения борной кислоты и нитрида бора, расставьте коэффициенты.

**8.7.** Нарисуйте структурные формулы иона  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , борной кислоты и двумерного листа нитрида бора.

**Указание:** в структуре нитрида бора приведите не менее 10 атомов В.

Бороводороды, называемые боранами, – важный класс соединений бора. Простейший стабильный боран – диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ , пиролизом которого могут быть получены высшие бораны. Диборан может быть получен обменной реакцией галогенидов бора с гидридами.

**8.8.** Напишите уравнение реакции синтеза диборана при взаимодействии  $\text{BF}_3$  с  $\text{LiBH}_4$ , расставьте коэффициенты.

**Подсказка:** оба продукта содержат бор.

**8.9.** Нарисуйте пространственную структуру молекулы диборана.

**Подсказка:** в этой молекуле нет связи В–В.

$\text{BH}_3$  (боран) – нестабильная и крайне реакционно-способная молекула. Из-за этого ее невозможно выделить в индивидуальном состоянии при обычных условиях. Однако, ее можно стабилизировать в реакции с монооксидом углерода, что дает карбонилборан ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ), являющийся аддуктом. Образование  $\text{BH}_3\text{CO}$  важно для химии боранов, т.к. указывает на возможность существования молекулы борана.

**8.10.** Нарисуйте структуру Льюиса молекулы  $\text{BH}_3\text{CO}$  с указанием формальных зарядов.

**8.11.** Какое утверждение относительно связи С–О в реакции  $\text{CO}$  с  $\text{BH}_3$  верно?

- Связь становится длиннее за счет обратного π-дониорования с  $\text{BH}_3$  на  $\text{CO}$ .
- Связь становится длиннее, т.к.  $\text{CO}$  предоставляет электроны с π-связывающих орбиталей молекуле  $\text{BH}_3$ .
- Изменение длины незначительно, т.к.  $\text{CO}$  предоставляет  $\text{BH}_3$  электроны с несвязывающей орбитали.
- Связь становится короче, т.к.  $\text{CO}$  предоставляет  $\text{BH}_3$  электроны с π\*-разрыхляющей орбитали.

Боразол ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) изоструктурен бензолу и содержит одинарные и двойные связи В–N, а также связанные с ними атомы водорода. Боразол может быть получен в двухстадийном синтезе, первой стадией которого является взаимодействие хлорида аммония и трихлорида бора с образованием хлорпроизводного боразола ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), а второй – восстановление  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  с помощью  $\text{LiBH}_4$  в ТГФ.

**8.12.** Напишите уравнения реакций двухстадийного синтеза боразола из хлорида аммония в ТГФ.

**Подсказка:** ТГФ стабилизирует один из продуктов за счет образования аддукта кислоты и основания Льюиса.

**8.13.** Нарисуйте структурную формулу боразола и его симметричного трехзамещенного хлорпроизводного.

Катализаторы – вещества, ускоряющие реакцию за счет понижения энергетического барьера. Активность катализатора характеризуется частотой оборотов (TOF), которая определяется как отношение числа молей продукта, образующегося в единицу времени, к числу молей катализатора:

$$\text{TOF} = \text{моль продукта} / (\text{моль катализатора} \times \text{время})$$

Гидролиз 100.0 мМ раствора  $\text{BNH}_6$  в 10.0 мл воды провели с добавлением 5.0 мг катализатора  $\text{CuPt/C}$  (наночастицы сплава  $\text{CuPt}$  на угле, содержание Pt – 8.2 масс.%). При этом выделилось 67.25 мл водорода за 5 минут.

**8.14.** Считая, что реакцию проводили при нормальных условиях (1 атм и 273.15 К), рассчитайте TOF (в  $\text{мин}^{-1}$ ) катализатора  $\text{CuPt/C}$  в расчете только на атомы Pt в реакции гидролиза  $\text{BNH}_6$ . Используйте в расчете объем выделившегося водорода.

Анализ кристаллической структуры наночастиц сплава  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  (нижние индексы указывают мольное соотношение атомов в сплаве) показал, что она представляет собой ГЦК (гранецентрированную кубическую) упаковку из атомов Pt, в которой атомы в центрах граней заменены на атомы Cu.

Используя эту информацию, ответьте на следующие вопросы.

**8.15.** Определите состав сплава, рассчитав x и y в формуле  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ .

**8.16.** Изобразите элементарную ячейку сплава  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ , приведите обозначения элементов.

**8.17.** Другой сплав имеет состав  $\text{Cu}_2\text{Pt}$ . Этот сплав также имеет решетку ГЦК с параметром ячейки 380 пм, но атомы Cu и Pt в ней распределены случайным образом. Рассчитайте плотность сплава в  $\text{г/см}^3$ .

Что произойдёт, если в мире не останется химиков? Человечество заметно откатится в развитии, т. к. продукты химической промышленности используются везде. Ну и станет намного меньше увлеченных и интересных людей

Кудан Софья, Москва

Химия в олимпиадном плане очень интересная. Решая задачи можно постоянно пополнять свои знания. Химия не требует постоянной зубрежки, но требует хорошего знания математики

Воронов Александр, Москва



## В 1.2

## Задачи

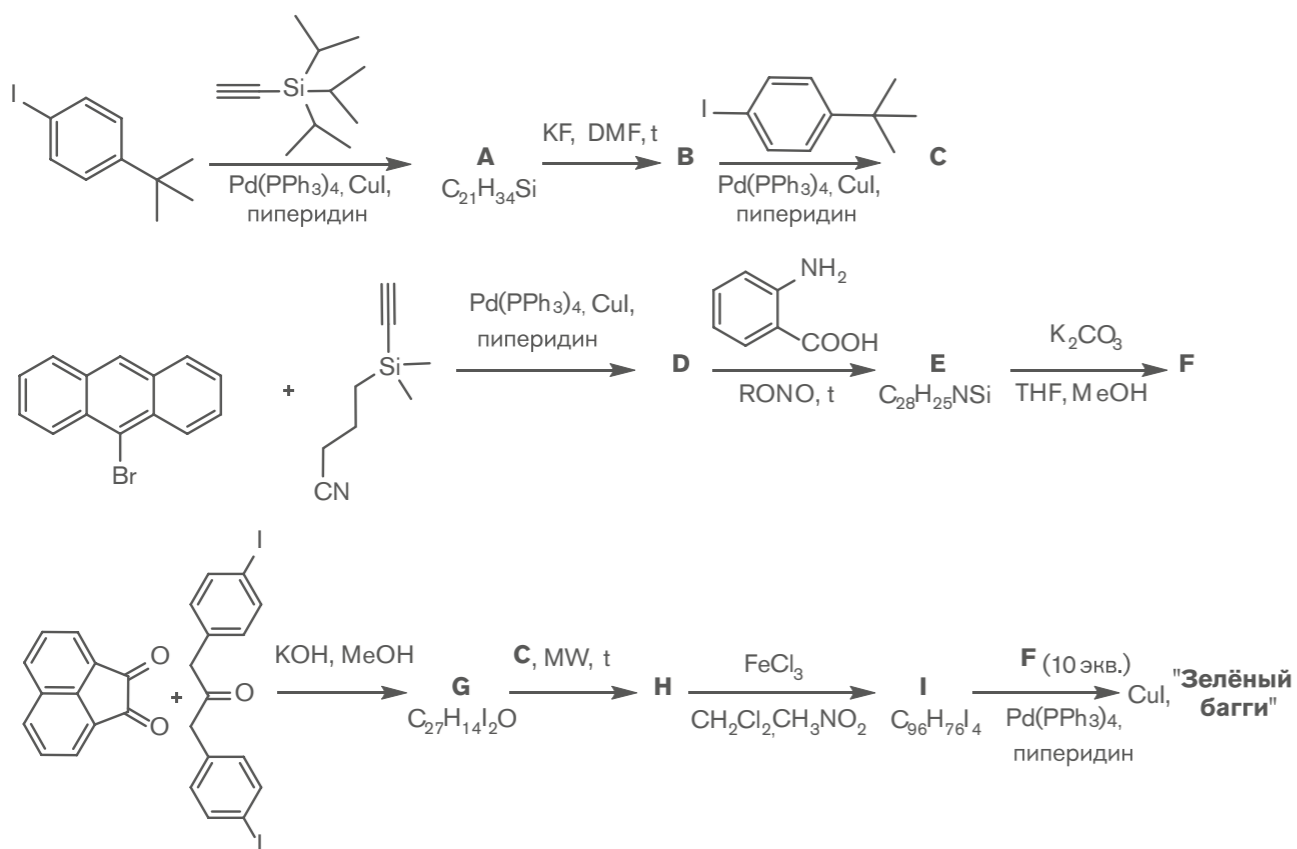
Подбор и редактирование задач:

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель VII химической образовательной программы, доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VII химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

## Задача 1. Нано-гонки (Жигилева Е.А.).

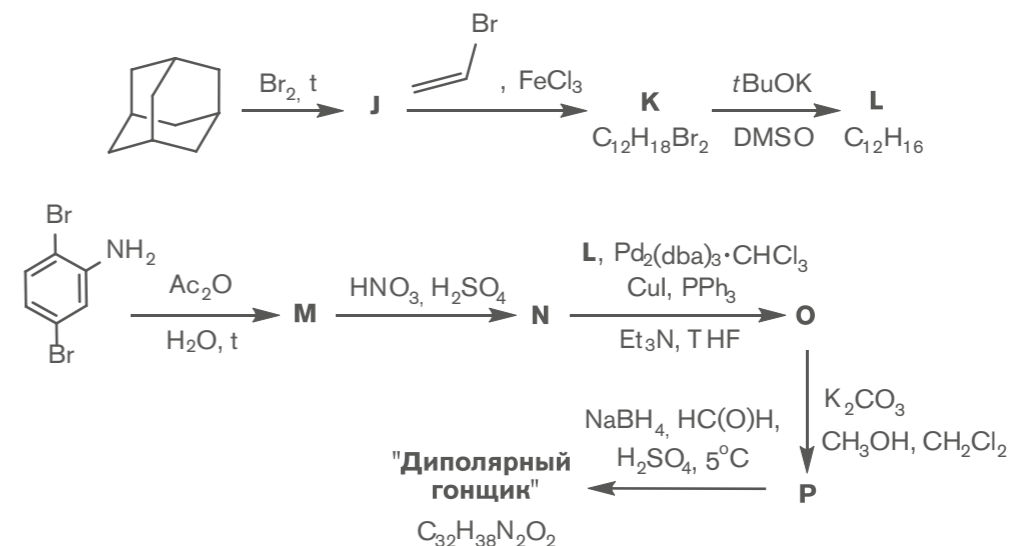
В 2017 году в французском городе Тулуза состоялись необычные гонки, в которых участвовали автомобили размером всего в одну молекулу. Наномашины перемещались по трассе из атомов золота или серебра под действием импульсов электрического тока, а для отслеживания их местоположения использовали сканирующий туннельный микроскоп высокого разрешения. Всего в состязании приняло участие шесть команд исследователей, каждая из которых представила наномашину уникальной конструкции. Так, молекула команды Франции «Зелёный багги» по своему строению напоминает автомобиль. Ниже приведена схема синтеза этой наномашины.



1. Напишите структурные формулы соединений **A–I** и «Зелёного багги». Учтите, что соединение **F** содержит ось симметрии третьего порядка, а на стадии получения **H** выделяется угарный газ.

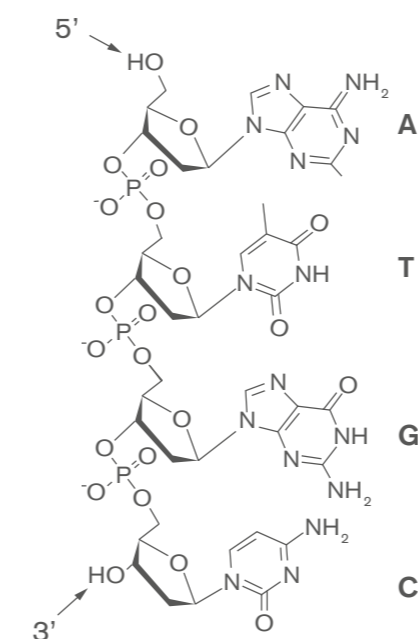
2. Какие фрагменты молекулы «Зелёного багги» служат в качестве колёс?

Австрийско-американская команда спроектировала и синтезировала молекулярную машину «Дипольный гонщик», структуру которого можно сравнить с гироскутером. Благодаря низкой молекулярной массе и оптимальному строению колёс наномашина успешно преодолела дистанцию и первой достигла финиша. На приведённой ниже схеме представлен синтез «Дипольного гонщика».



3. Напишите структурные формулы соединений **J–P** и «Дипольного гонщика».

4. Благодаря какой особенности строения наномашина получила название «Дипольный гонщик»? Проиллюстрируйте свой ответ резонансными структурами.



## Задача 2. Дуплексы и триплексы (Соловьев А.С.).

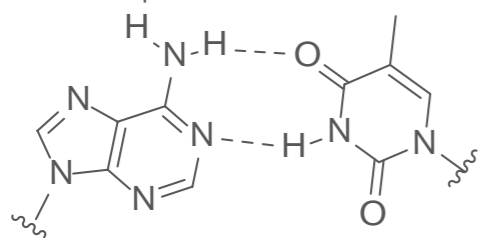
Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) – хранилище генетического материала живых организмов. Они представляют собой полимерные молекулы, состоящие из нуклеотидов. Информация в ДНК закодирована азотистыми основаниями: аденином (A), тиминем (T), гуанином (G) и цитозином (C), которые «закреплены» на сахарофосфатном остове.

Короткие цепочки ДНК называются олигонуклеотидами. Как видно из структуры, они имеют направление: с одного конца остаётся свободной 5'-гидроксильная группа дезоксирибозы, а с другого – 3'-гидроксильная группа.

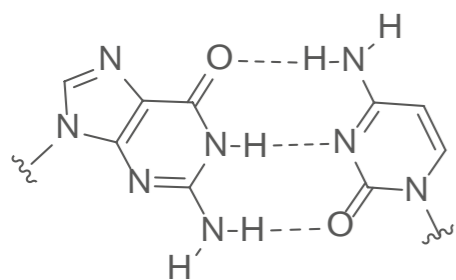
1. Сколько различных последовательностей ДНК длиной в 4 нуклеотида можно составить?



Цепи ДНК в клетке организованы в виде двойных спиралей (дуплексов), причём по принципу комплементарности аденину в одной цепи соответствует тимин в другой, а гуанину соответствует цитозин. Образование дуплекса обусловлено водородными связями. Такие взаимодействия называют Уотсон-Криковскими, по фамилиям первооткрывателей структуры двойной спирали.



AT



GC

Диссоциация дуплекса при нагревании обычно происходит в узком интервале температур, поэтому этот процесс называют плавлением, а температуру, при которой диссоциирует половина двойных спиралей – температурой плавления.

2. Сравните температуры плавления двух дуплексов **X** и **Y**. Ответ поясните.

(**X**): 5'-GCATATTTAACTAGG-3'  
3'-CGTATAAATTGATCC-5'

(**Y**): 5'-GGCCTCAGCCAATGC-3'  
3'-CCGGAGTCGGTTACG-5'

3. При исследовании образования дуплексов в лаборатории в буферные растворы обычно добавляют хлорид магния или соли других двухвалентных металлов. Зачем?

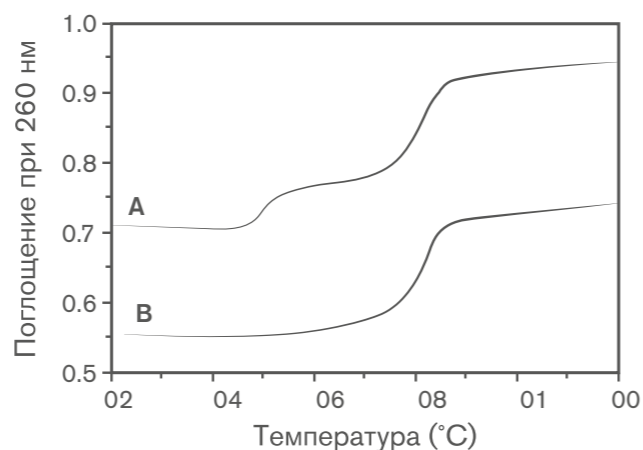
Несмотря на то, что двойная спираль является основной формой существования ДНК в живых клетках, существует множество так называемых неканонических форм.

Одной из них является тройная спираль (триплекс). Её можно представить как обычный Уотсон-Криковский дуплекс к которому достроена ещё одна цепь за счёт других водородных связей, называемых Хугстиновскими. Вместо обычных комплементарных пар А-Т и G-С в триплексе присутствуют триады.

4. Нарисуйте возможные варианты строения (с указанием водородных связей) триады Т-А-Т.

Основной метод исследования плавления ДНК – УФ-спектроскопия. Цепи ДНК, объединённые в дуплекс, имеют меньшее удельное поглощение в УФ, чем те же цепи по отдельности, что обусловлено стеклинг-взаимодействиями между соседними нуклеотидами в дуплексе вдоль оси спирали.

5. Какая из кривых плавления А и В соответствует плавлению дуплекса, а какая – триплекса? Ответ поясните.



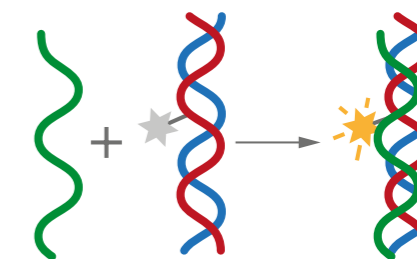
Для дуплекса ( $C = 1.00 \text{ мкМ}$ ) с температурой плавления  $55^\circ\text{C}$  получены следующие средние значения оптического поглощения при 260 нм (за вычетом фона).

$t \text{ }^\circ\text{C}$	$A_{260}$
40	0.580
52	0.617
58	0.687
70	0.720

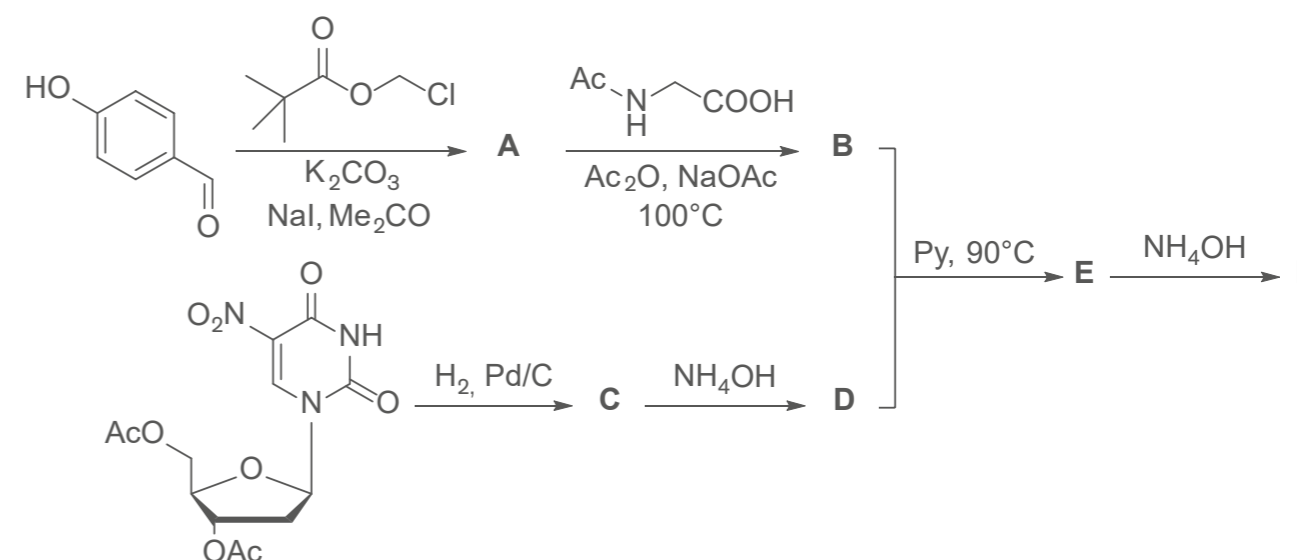
6. Рассчитайте значения константы равновесия диссоциации дуплекса при температурах  $52^\circ\text{C}$  и  $58^\circ\text{C}$ . Зависимостью удельного оптического поглощения дуплекса и одиночных цепей от температуры можно пренебречь.

7. Рассчитайте  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  плавления ДНК-дуплекса, считая, что они не зависят от температуры, а также  $\Delta G^\circ$  при температуре плавления.

Образование триплекса можно наблюдать с помощью модификации азотистых оснований специальными флуоресцентными хромофорами, то есть молекулярными фрагментами, интенсивность флуоресценции которых зависит от окружения.



Учёные из Токийского технологического института синтезировали модифицированный нуклеозид **F**. В свободном виде он практически не флуоресцирует, но если он находится в составе дуплекса, к которому присоединяется третья цепь ДНК, то хромофорный фрагмент попадает в пространство между азотистыми основаниями третьей цепи, и происходит разгорание флуоресценции.



8. Расшифруйте соединения **A-F**.

**Дополнительные сведения:**

$^1\text{H}$  ЯМР спектр **В**: 8.07 (д, 2H), 7.12–7.07 (м, 3H), 5.82 (с, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.21 (с, 9H). В скобках указаны мультиплетности (с – синглет, д – дублет, м – мультиплет) и интегральные интенсивности сигналов.

**В** содержит гетероцикл и имеет экзоциклическую C=C связь в Z-конфигурации. Брутто-формулы: **(В)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ ; **(Е)**  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9$ ; **(F)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$ .

**Необходимые формулы:**

$A = L(c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2 + \dots)$ ; где  $A$  – поглощение,  $c_i$  – концентрации веществ,  $\varepsilon_i$  – коэффициенты поглощения,  $L$  – длина кюветы.

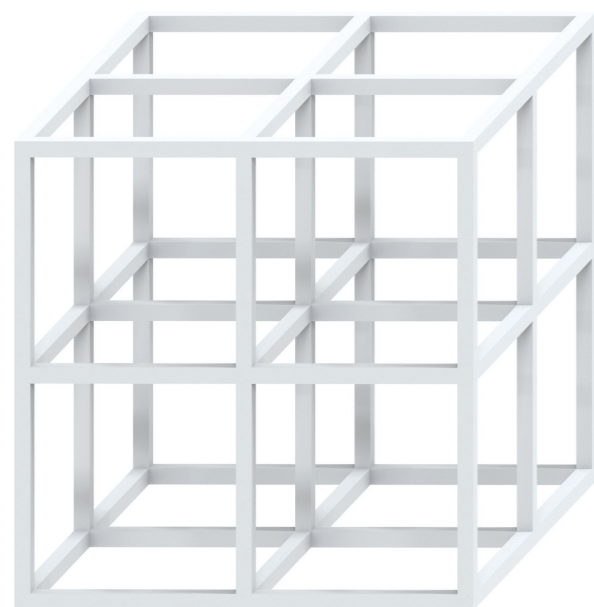
$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T$$

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln(K_{\text{равн}})$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273\text{K}$$

**Задача 3. Положить воздух в карман...**

(Раенко Д.Д.)

**Сокращения:**

Py – пиридин,  
Ac =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$ , Me =  $\text{CH}_3-$ .

**Литература:**

**(1)** Plum, G. E.; Park, Y.; Singletont, S. F.; Dervant, P. B.; Breslauer, K. J. Thermodynamic Characterization of the Stability and the Melting Behavior of a DNA Triplex : A Spectroscopic and Calorimetric Study. Proc. Natl. Acad. USA 1990, 87 (December), 9436–9440.

**(2)** Kanamori, T.; Takamura, A.; Tago, N.; Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Sekine, M.; Seio, K. Fluorescence Enhancement of Oligodeoxynucleotides Modified with Green Fluorescent Protein Chromophore Mimics upon Triplex Formation. Org. Biomol. Chem. 2017, 15, 1190–1197

Аэрогели, впервые полученные в 1931 году на основе силикагеля, приобрели широкую известность относительно недавно. Сейчас семейство аэрогелей представлено широким кругом материалов, представляющих собой мелкодисперсную структуру включений воздуха или другого газа в твердую матрицу. В случае силикагеля образующиеся в результате экстракции жидкости пустоты имеют среднюю ширину 30 нм, а плотность материала составляет 1900 г/м<sup>3</sup> (при 20°C и 1 атм, включая воздух).

**1.** Исходя из предположения, что каркас аэрогеля представляет собой кубическую решетку (см. рисунок), оцените толщину нитей  $\text{SiO}_2$  (плотность 2.65 г/см<sup>3</sup>) между пузырьками.

Получение аэрогеля включает этап так называемой *сверхкритической сушки*, представляющей собой процесс приведения системы к состоя-

нию, при котором исчезает разница между жидким и газообразным состоянием растворителя, в результате чего он покидает каркас, не приводя к его деформации.

Настоящая структура аэрогеля отличается от предложенной модели только формой ячейки, однако эксперимент показывает, что воздух в нем занимает 99.8 % объема.

**2.** Предложите способ непосредственного определения газовой емкости образца аэрогеля при помощи общедоступных реагентов и кухонной посуды, не разрушив его. Как различаются экспериментальная и расчетная емкость аэрогеля? Приведите значения. Предложите причину такого различия.

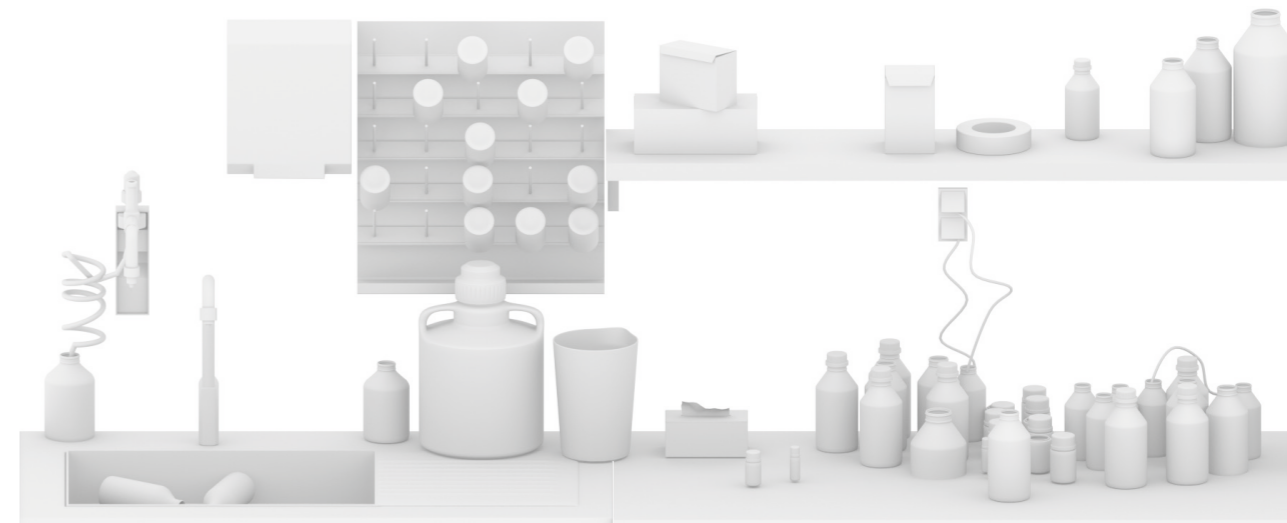
Помимо аэрогеля, существует множество пористых структур, имеющих потенциальное и актуальное применение в промышленности. Среди них в этой задаче мы выделим два. Первый – аэрографен – получают путем сверхкритической сушки раствора углеродных нанотрубок. На данный момент аэрографен – это самый легкий материал, известный человеку, его плотность составляет 160 г/м<sup>3</sup> (без воздуха). Второй – фомалюм. Как можно догадаться из названия, он представляет собой алюминиевую пену.

Он является представителем семейства пенометаллов, и его плотность может изменяться в широких пределах. Предположим в рамках данной задачи, что она равна 100 кг/м<sup>3</sup>. Интересно, что пеноматериалы редко уступают своим плотным аналогам в прочности и почти всегда выигрывают в тепло- и электроизоляции.

**3.** Фомалюм бывает двух типов: с открытой и с закрытой решеткой. В первом случае поры контактируют друг с другом, а во втором, соответственно, нет. Предложите возможные способы их получения.

Наконец, рассмотрим возможное практическое применение для представленных материалов. Будучи легче воздуха, вакуумированный аэрографен может быть использован для создания подъемной силы у воздушных судов.

**4.** Оцените подъемную силу, оказываемую одним кубическим метром аэрографена при 15°C и 1 атм на привязанный к нему груз и сравните ее с подъемной силой равного объема гелия при 15°C и 1 атм и горячего воздуха при 100°C и 1 атм. Грубо оцените объем аэрографена, необходимый для поднятия одного человека в судне из фомалюма и изложите свой ход мысли. Предложите способ герметизировать аэрографен, не дав ему утратить своей плавучести.



## В 2.2 Задачи победителей конкурса

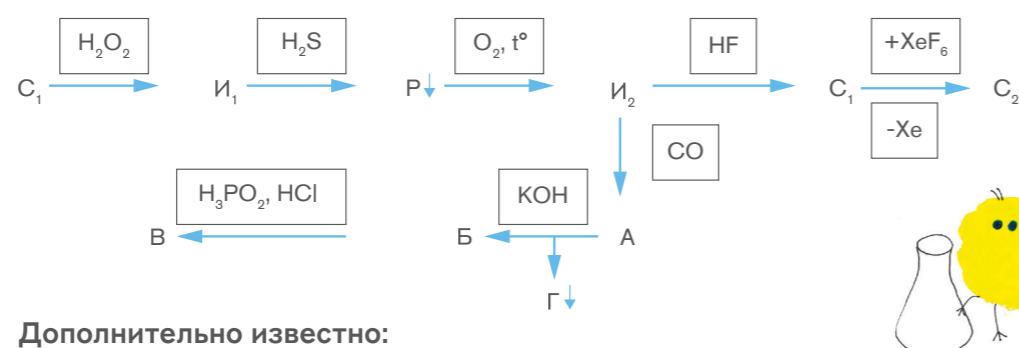
Подбор и  
редактирование  
задач:

Соловьев Арсений, преподаватель VII Химической образовательной программы, студент Химфака МГУ, серебряный медалист IChO 2015

Жигилева Екатерина, преподаватель VII Химической образовательной программы, студент Химфака МГУ, серебряный медалист IChO 2017

### Последний в своём роде

Элемент **X** назван в честь одной из рек Германии. Он стал последним открытым элементом, у которого известен стабильный изотоп. Ниже представлена цепочка превращений, в которой каждое вещество содержит элемент **X**.



### Дополнительно известно:

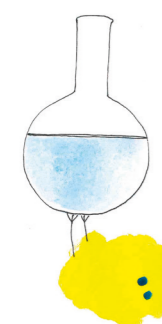
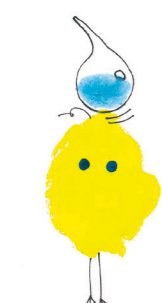
- вещество **C<sub>1</sub>** является простым веществом элемента **X**;
  - вещества **A**, **G**, **P** и **I<sub>2</sub>** – бинарные;
  - **B** имеет ионное строение и его двухзарядный анион состоит из двух элементов и содержит связь **X-X**;
  - **У** и **C<sub>2</sub>** имеют одинаковый качественный состав и массовые доли **X** в них равны 73,54% и 67,66% соответственно;
  - массовые доли **X** в **A** и **G** равны 79,51% и 85,34% соответственно.
- Определите все вещества и напишите все реакции.

### Задача НХ

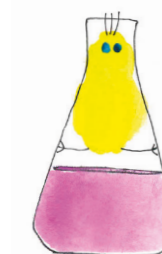
Жёлтые кристаллы **A**, разлагающиеся уже при 9,6 °С, получают пропусканием некоторого газа **X** через охлажденную до 0 °С воду. (**р-ция 1**) Однако, на этом особенности химии **X** и его соседей по группе не заканчиваются.

При реакции жидкого **X** с желтым порошком **B**, получаемым из бесцветного нитрата **C** реакцией с горячей щелочью (**р-ция 2**), образуется темно-коричневая жидкость **D** (**р-ция 3**). При -78 °С **D** реагирует с избытком бесцветного твердого вещества **E** с образованием бледно-желтой легкоподвижной жидкости **F** (**р-ция 4**). **E** можно получить дегидратацией сильной неорганической кислоты **G** (**р-ция 5**) или окислением слабоокрашенной жидкости **H** простым веществом **I** (**р-ция 6**).

Камил  
Захаров,  
Наука 6



Шарыгин  
Алексей,  
Наука 1



При взаимодействии эквимольных количеств простых веществ **X** и **Y**, расположенных в одной группе, при -78 °С в дифтордихлорметане, образуются неустойчивые при н.у. оранжевые кристаллы **J** (**р-ция 7**). Крайне любопытно, что выход продукта заметно увеличивается при облучении реакционной смеси УФ-излучением.

- неустойчивый аналог **F**, который можно синтезировать из **F** и **J** при температуре -196 °С, с последующим постепенным нагревом до -55 °С. (**р-ция 8**). **K** представляет собой желтое легкогидролизующееся вещество, разлагающееся выше 0 °С.

Реакцией **I** с **K** в трихлорфторметане при -196 °С и дальнейшей конденсацией продукта в ловушке при -78 °С можно получить оранжевое вещество - крайне любопытное соединение **L** (**р-ция 9**).

По реакции между **Y** и **Z** при -40 °С в трихлорфторметане количественно образуется бесцветная токсичная жидкость **M** (**р-ция 10**).

При прибавлении **E** к **M** при пониженной температуре в течении нескольких часов образуется бледно-желтое гигроскопичное вещество **N** (**р-ция 11**), разлагающееся при нагревании выше 40 °С (**р-ция 12**).

Другое нестойкое, взрывающееся буквально при малейших колебаниях давления вещество **O** получают реакцией натриевой соли **P** с газом **X** (**р-ция 13**). Соль **P** также используется в лаборатории для получения небольших количеств достаточно инертного газа **Q** (**р-ция 14**).

### Вопросы:

1. Установите состав соединений **A - Q**, **X - Z**, если известно, что массовая доля кислорода в дейтерированном аналоге **G** составляет 74,976%, массовая доля **Y**

**M** составляет 58,376%, массовая доля катиона в **L** составляет 64,346%, молярная масса **Q**

при нормальных условиях отличается от молярной массы воздуха не более чем на 15%, а плотность **Y** при 0 °С составляет 3,17 г/см<sup>3</sup> (для сравнения, плотность более тяжелого аналога **Y** равна 4,89 г/см<sup>3</sup>).

2. Напишите уравнения реакций 1-14.

3. Приведите три резонансные структуры **I**, а также две структуры **E**.

4. Объясните причину окраски **H**.

5. Почему выход **J** повышается под действием УФ-излучения?

«Газы, газы, газы...»

Кузнецов Михаил, Наука 4

При обработке бинарного соединения **A** водой (**р-ция 1**) образуются газ **X** и раствор вещества **A<sub>1</sub>** (ω(O) = 40%). Газ **X** бурно реагирует с кислородом при нагревании. Продуктом реакции является смесь жидкостей (при н.у.) **X<sub>1</sub> - X<sub>3</sub>** (**р-ция 2**), близких по физико-химическим свойствам. Если в реакцию с **A** вступит **X<sub>3</sub>** (**р-ция 3**), то выделится газ **Y**, способный восстановить серебро из его фторида(I) (**р-ция 4**). При реакции **X<sub>2</sub>** с **A** образуется смесь веществ **A<sub>1</sub>** и **A<sub>2</sub>**, так же сходных по строению и свойствам, а также смесь газов **X** и **Y** (**р-ция 5**).

Напишите уравнения реакций 1 – 5. Определите вещества **A - A<sub>2</sub>**, **X - X<sub>3</sub>**, **Y**, если известно, что при взаимодействии **X** с этиленом на платиновом катализаторе образуется несимметричный углеводород, а молярная масса вышеуказанных жидкостей возрастает в ряду **X<sub>1</sub> - X<sub>3</sub>**

Напишите формулы газов **W** и **Z** являющихся аналогами **Y**, и уравнение «реакции» разложения **Z** («р-ция» 6), если известно, что он применяется для изготовления источников подсветки в приборах.

Какой продукт (**X<sub>1</sub> - X<sub>3</sub>**) преобладает в реакции 2?

Особенно приятно осознавать законы химии в быту, т.е., например, ты идешь и видишь какое-то явление и понимаешь, почему это происходит. Поэтому интереснее химии для меня может быть только сама жизнь

Григорьев Вадим, Мурманск

Если в мире не останется химиков, то не будет придумываться ничего нового. Фактически, остановится прогресс, так как именно химия — один из его двигателей

Захаров Камил, Москва



## В 3.1

## Рутений

Владимир Дмитриевич Долженко, доцент химического факультета МГУ, кандидат химических наук, секретарь Центральной методической комиссии Всероссийской олимпиады школьников по химии

Рутений – это 44 элемент периодической системы Д.И. Менделеева, природный рутений представляет собой смесь семи стабильных изотопов: <sup>96</sup>Ru, <sup>98</sup>Ru, <sup>99</sup>Ru, <sup>100</sup>Ru, <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru и <sup>104</sup>Ru, с относительным содержанием 5.54, 1.87, 12.76, 12.60, 17.06, 31.55 и 18.62%, соответственно. Рутений относят к группе платиновых металлов, в природе эти металлы встречаются, как правило, вместе, причем платина и палладий доминируют, а остальные металлы находятся в сравнительно небольших количествах. Всего в мире добывается несколько десятков тонн рутения в год. Добычей платиновых металлов занимаются всего четыре страны (Россия, Канада, ЮАР и Зимбабве), так как месторождений, пригодных для промышленной разработки платиновых металлов, крайне мало. Часто платиновые металлы сопутствуют никелю и меди

в сульфидных рудах. Суммарное содержание металлов платиновой группы в рудах Норильского месторождения составляет несколько граммов на тонну руды. Выделение металлов представляет собой сложный технологический процесс. Непростой задачей является также разделение платиновых металлов, или аффинаж. Однако в силу уникальных свойств каждого из элементов разделение и глубокая очистка необходимы, хотя после разделения для некоторых практических приложений изготавливают сплавы платиновых металлов между собой, в частности небольшая добавка рутения к платине позволяет получать достаточно прочный сплав, который находит широкое применение в катализе. Основные области применения рутения – это электроника, химическая технология (катализ) и электрохимия [1].

Мировое потребление рутения, тонны



Большая часть рутения используется для изготовления контактов (рутениевое покрытие повышает их износостойкость) и толстопленочных SMD резисторов, в которых резистивный слой содержит диоксид рутения RuO<sub>2</sub> или рутенаты(IV) свинца и висмута (Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Рутений используется в металлургии, для получения коррозионно-, а также износостойких сплавов. В частности, введение рутения в жаропрочные сплавы, используемые для изготовления лопаток турбин реактивных двигателей, приводит к улучшению их конструктивных свойств, однако применение таких сплавов ограничено аэрокосмической областью из-за высокой стоимости и небольшого объема производства рутения.

В электрохимической промышленности рутений используется совместно с платиной в покрытиях анодов для получения хлора электролизом растворов хлорида натрия.

Дисульфид рутения – наиболее эффективный катализатор гидрообессеривания природного газа и нефтепродуктов, однако из-за дороговизны, как правило используют более дешевые, хотя и менее эффективные катализаторы (CoS-MoS<sub>2</sub>).

В фармацевтической промышленности из-за высокой рентабельности и сравнительно небольших объемов производства катализаторы на основе платиновых металлов и, в частности, рутения, находят широкое применение. Также рутениевые катализаторы используются в лабораторной практике, однако количество рутения, которое используется для этого, несопоставимо меньше описанных ранее промышленных применений.

Тем не менее, можно выделить несколько областей, в которых соединения рутения демонстрируют уникальные свойства, что открывает возможности для их дальнейшего широкого применения.

Процесс фотосинтеза давно занимает умы ученых, однако его практическое применение затруднено, т.к. возникнув в процессе эволюции живых организмов, этот процесс жестко связан с жизнедеятельностью растительных клеток. Для изготовления фотосинтезирующих устройств возможно два подхода. Первый предполагает изучение естественного процесса, протекающего в клетках, и создание более простых аналогичных систем, которые воспроизвели бы его. Второй подход состоит в том, чтобы открыть более простую систему, в кото-

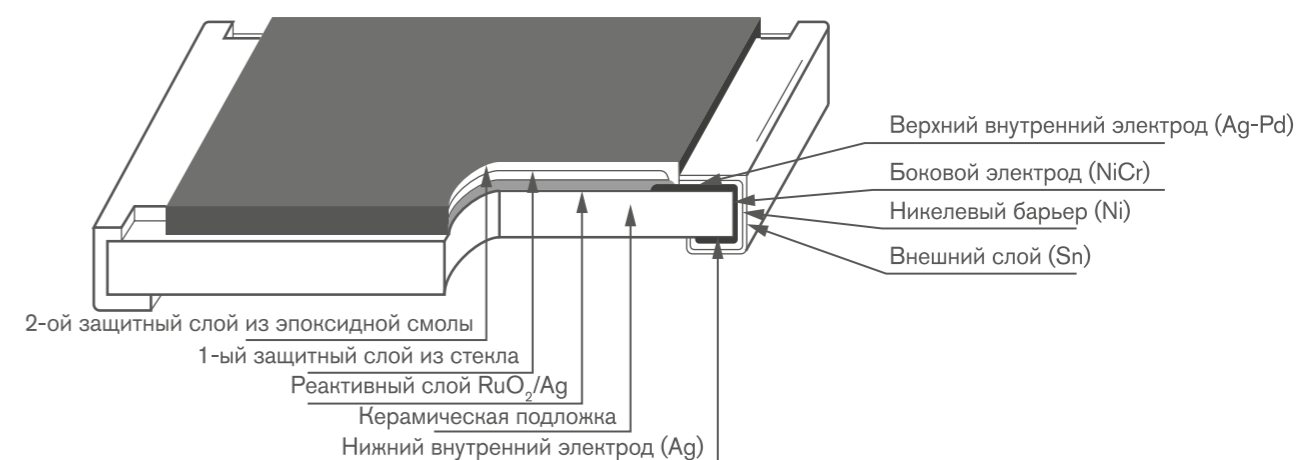
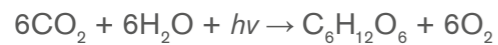


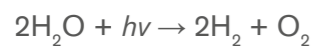
Схема SMD резистора

рой это процесс может протекать, и аналогия с живой системой в этом случае не требуется. В ходе эволюции природа была ограничена в выборе элементов, и наши организмы состоят из элементов, широко представленных в земной коре. Однако в результате развития науки и технологии нам доступны любые элементы и их соединения, в связи с этим второй подход часто оказывается более простым.

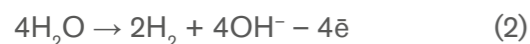
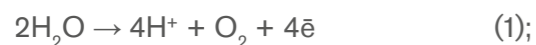
В процессе фотосинтеза клетки растения осуществляют превращение углекислого газа в глюкозу, кислород является побочным продуктом:



Растениям нужна глюкоза, в которой аккумулируется энергия Солнца. Нам же для практического применения достаточно расщепить воду на кислород и водород:



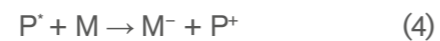
Водород можно накапливать в виде гидридов и использовать по мере необходимости, как источник энергии. Процессы окисления и восстановления могут быть разнесены в пространстве, т.е. окисление воды и восстановление воды могут быть осуществлены в разных сосудах с использованием различных катализаторов:



$\text{RuO}_2$  катализирует окисление воды (1), а металлическая платина катализирует её восстановление (2). Однако, для окисления воды нужен окислитель, в качестве которого использовали соли церия(IV), и окислитель расходуется, правда и свет для этого процесса тоже не нужен.

При поглощении света веществом электроны приобретают дополнительную энергию, вещество переходит в возбужденное состояние

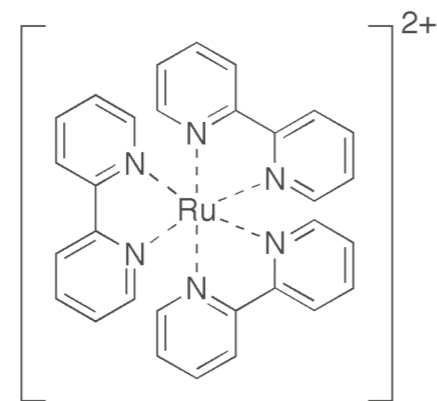
и электроны могут переходить от него на другое вещество. Этот процесс можно представить следующей схемой:



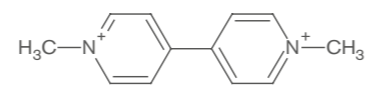
В результате этого процесса появляются две частицы  $M^+$  и  $P$ , которые должны проявлять восстановительные и окислительные свойства, соответственно. Это можно использовать для восстановления и окисления воды.

Для того, чтобы процесс (3) протекал, нужно, чтобы вещество **P** эффективно поглощало свет, т.е. было ярко окрашено, и не разрушалось под действием света, а вещество **M** могло бы обратимо восстанавливаться.

В 1979 году [2] была предложена система, в которой в качестве светопоглощающего вещества (фотосенсибилизатора) **P** использовали комплекс рутения(II)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , а в качестве вещества **M** использовали дикатион N,N'-диметилдипиридина  $\{\text{dmbpy}\}^{2+}$ , который способен обратимо восстанавливаться.

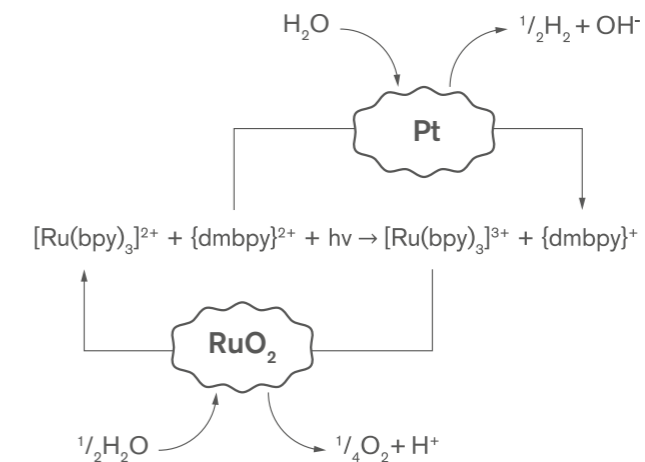


Катион  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

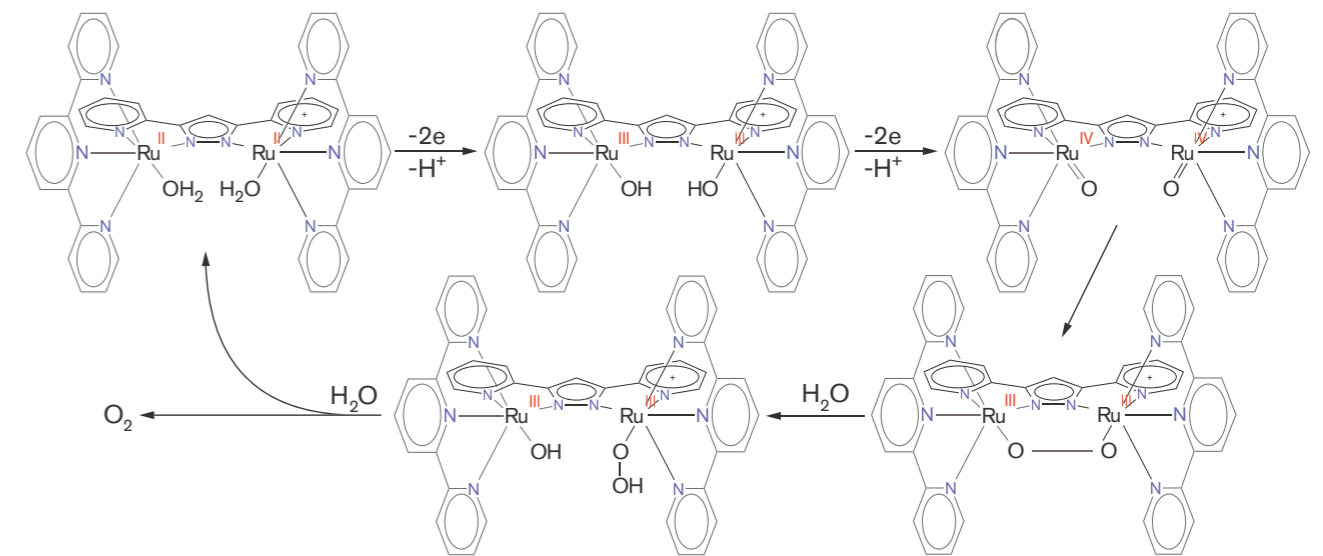


Дикатион N,N'-диметилдипиридина

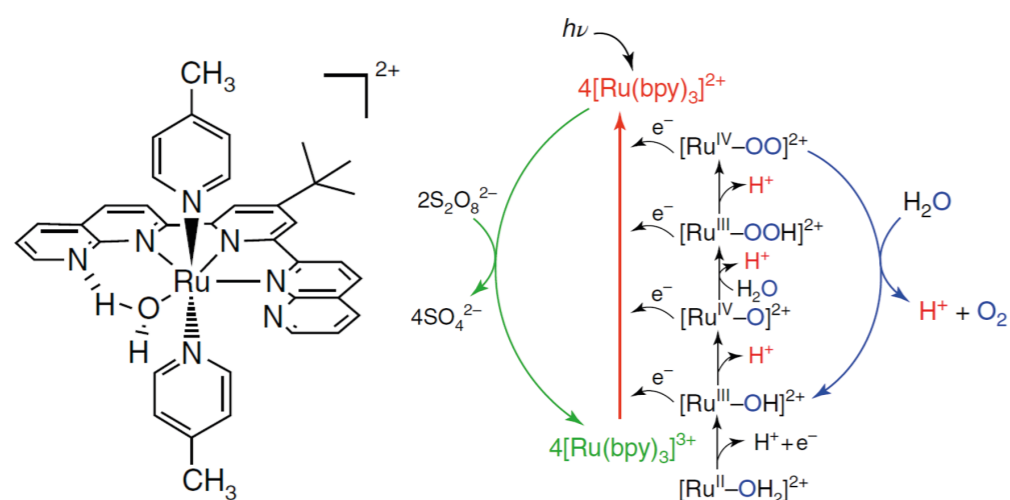
Платина и диоксид рутения использовались в качестве катализаторов. Суть протекающих процессов может быть представлена в виде схемы:



Не только поверхность частиц оксида рутения(IV), но и растворы комплексов рутения могут выступать в качестве катализаторов окисления кислорода. Согласно уравнению (2), это — 4-х-электронный процесс, он может быть реализован с помощью биядерного комплекса рутения [3], который сначала окисляется сам, а затем генерирует молекулу кислорода, окисляя воду:

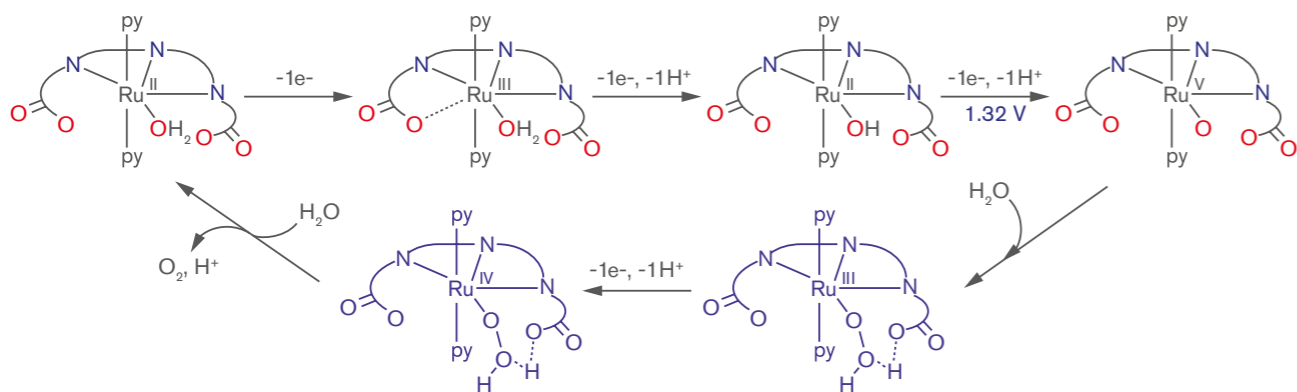


Благодаря тому, что рутений может быть окислен без кардинального изменения ближнего координационного окружения от  $\text{Ru(II)}$  до  $\text{Ru(V)}$ , окисление воды возможно также и с использованием моноядерных комплексов рутения в качестве катализаторов, причем при участии уже упоминавшегося ранее фотосенсибилизатора [4]:



Каталитический цикл окисления кислорода на мономерном комплексе рутения

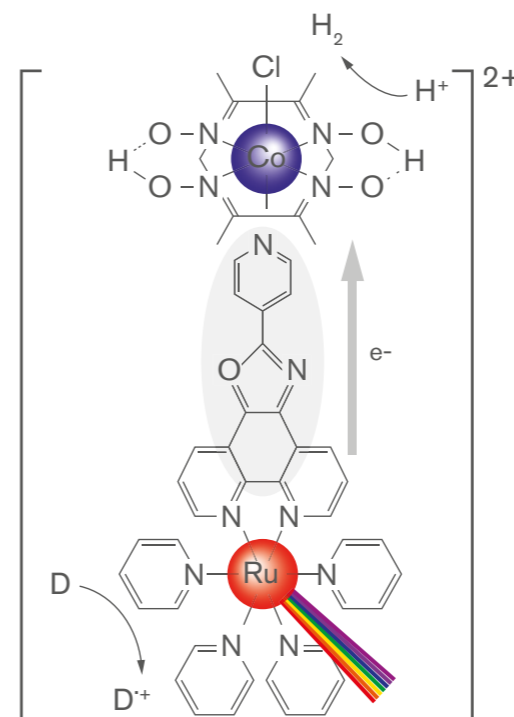
Исследование различных катализаторов показало, что наиболее эффективными являются те, в которых на одной из стадий каталитического цикла возможно образование гептакоординированного комплекса рутения [5]:



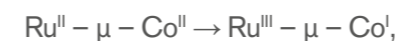
Важно, чтобы в низких степенях окисления рутения (II и III) была возможна реализация координационного числа 7, а в более высоких мог бы образоваться псевдооктаэдрический комплекс. Подобное строение комплексов достигается за счет варьирования углов N-Ru-N, которые определяются структурой используемых лигандов.

Восстановление воды и генерация водорода также может катализироваться комплексами металлов, в частности кобальта. Однако, для использования света в качестве источника энергии необходимы фотосенсибилизаторы. При использовании 2-х веществ необходимо, чтобы фотосенсибилизатор перешел под действием света в возбужденное состояние и после этого провзаимодействовал с катализатором. Однако, фотосенсибилизатор может взаимодействовать и с другими компонентами раствора и даже с растворителем, поэтому для повышения эффективности такого процесса можно объединить катализатор и фотосенсибилизатор в одной молекуле. Координационная химия позволяет реализовать эту идею с использованием мостиковых лигандов, способных координироваться сразу к двум различным

атомам металла. При этом мостиковый лиганд должен эффективно передавать электрон от одного металлического центра к другому. Передача электрона от одного металла к другому возможна, если между металлами будет находиться сопряженная система [6]:



В этом комплексе под действием света происходит разделение заряда:



т.е. ионы металлов приобретают нехарактерные для них заряды и способны участвовать в химических превращениях. Часть молекулы, содержащая ион кобальта(I), катализирует восстановление воды и выделение водорода, а для восстановления рутения необходим восстановитель (**D**). Образование молекулы водорода (2) – это двухэлектронный процесс, а значит для его осуществления необходимо поглощение 2-х квантов света и последовательная передача 2-х электронов через мостиковый лиганд.

Дешевый промышленный способ получения водорода и кислорода из воды под действием света

пока неизвестен, но на пути к этому уже есть определенные успехи. Полиядерные комплексы металлов имеют множество преимуществ по сравнению с многокомпонентными системами и открывают путь для дальнейшего развития в этой области исследований. И рутений является важным элементом в таких системах, как в качестве световой антенны благодаря эффективному поглощению света, так и в качестве каталитического центра окисления, благодаря большому количеству доступных степеней окисления.

#### Список литературы

[1] A. Cowley, The February 2020 Johnson Matthey's pgm market research, [http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%20market%20reports/pgm\\_market\\_report\\_february\\_2020.pdf](http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%20market%20reports/pgm_market_report_february_2020.pdf).

[2] K. Kalyanasundaram и M. Gratzel, «Cyclic Cleavage of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by Visible Light with Coupled Redox Catalysts,» *Angew Chem., Int. Ed.*, V.18, pp. 701-702, 1979.

[3] S. Romain, F. Bozoglian, X. Sala и A. Llobet, «Oxygen-Oxygen Bond Formation by the Ru-Hbbp Water Oxidation Catalyst Occurs Solely via an Intramolecular Reaction Pathway,» *J. Am. Chem. Soc.*, V.131, p. 2768–2769, 2009.

[4] A. Lewandowska-Andralojc, D. E. Polyansky, R. Zong, R. P. Thummel и E. Fujita, «Enabling light-driven water oxidation via a low-energy Ru(IV)=O intermediate,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V.15, p. 14058–14068, 2013.

[5] R. Matheu, M. Z. Ertem, C. Gimbert-Suriñach, X. Sala и A. Llobet, «Seven Coordinated Molecular Ruthenium–Water Oxidation Catalysts: A Coordination Chemistry Journey,» *Chem. Rev.*, V.119, №6, pp. 3453-3471, 2019.

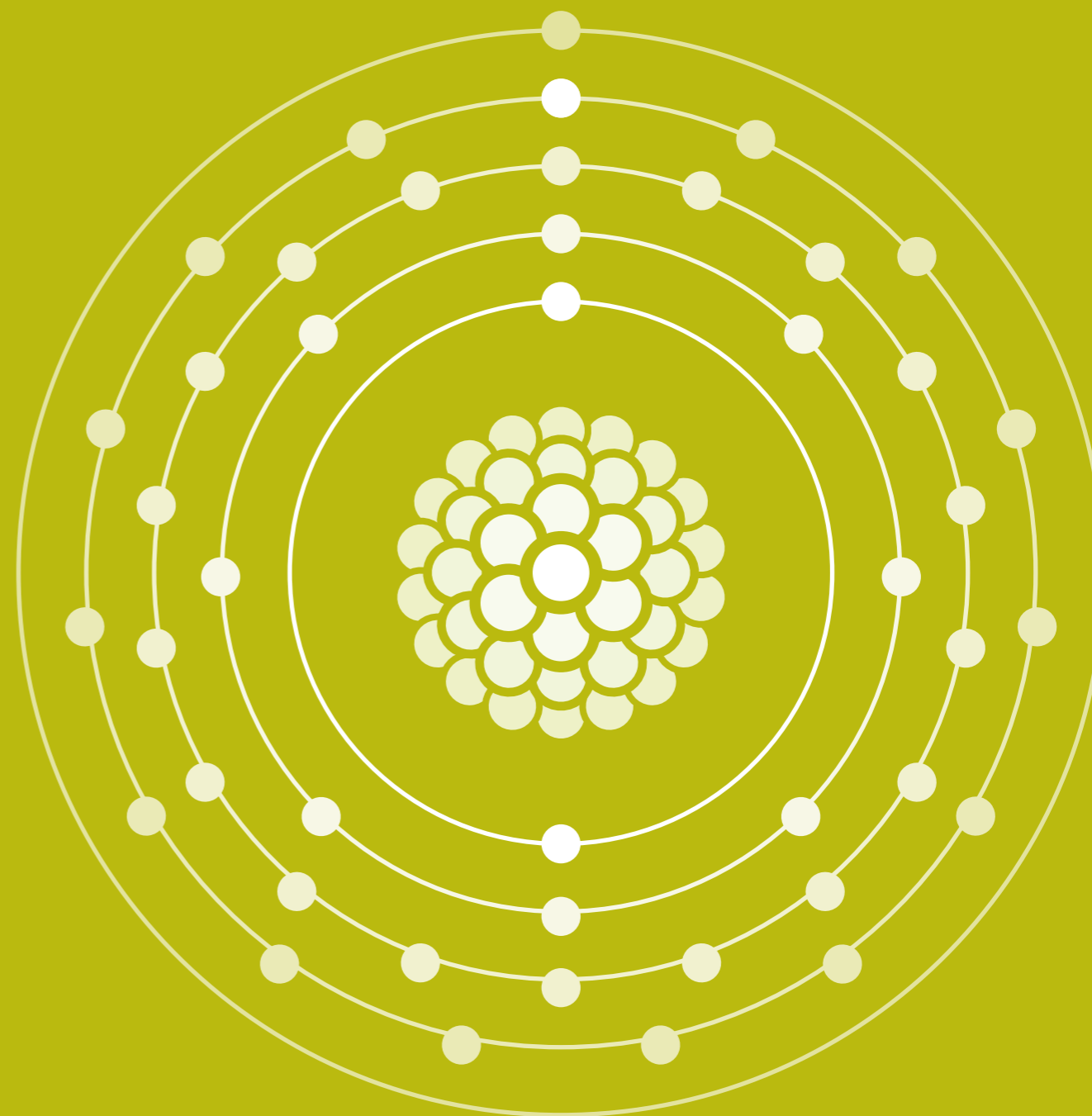
[6] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl и M. Fontecave, «Cobaloxime-Based Photocatalytic Devices for Hydrogen Production,» *Angew. Chem., Int. Ed.*, V.47, p. 564–567, 2008.

Химия руководит большинством процессов в нашем мире: от простейших неорганических реакций до ферментативного катализа в организме человека. С помощью химии можно делать самые невероятные вещи. И как можно не радоваться удавшемуся эксперименту после 7 попыток его проведения?

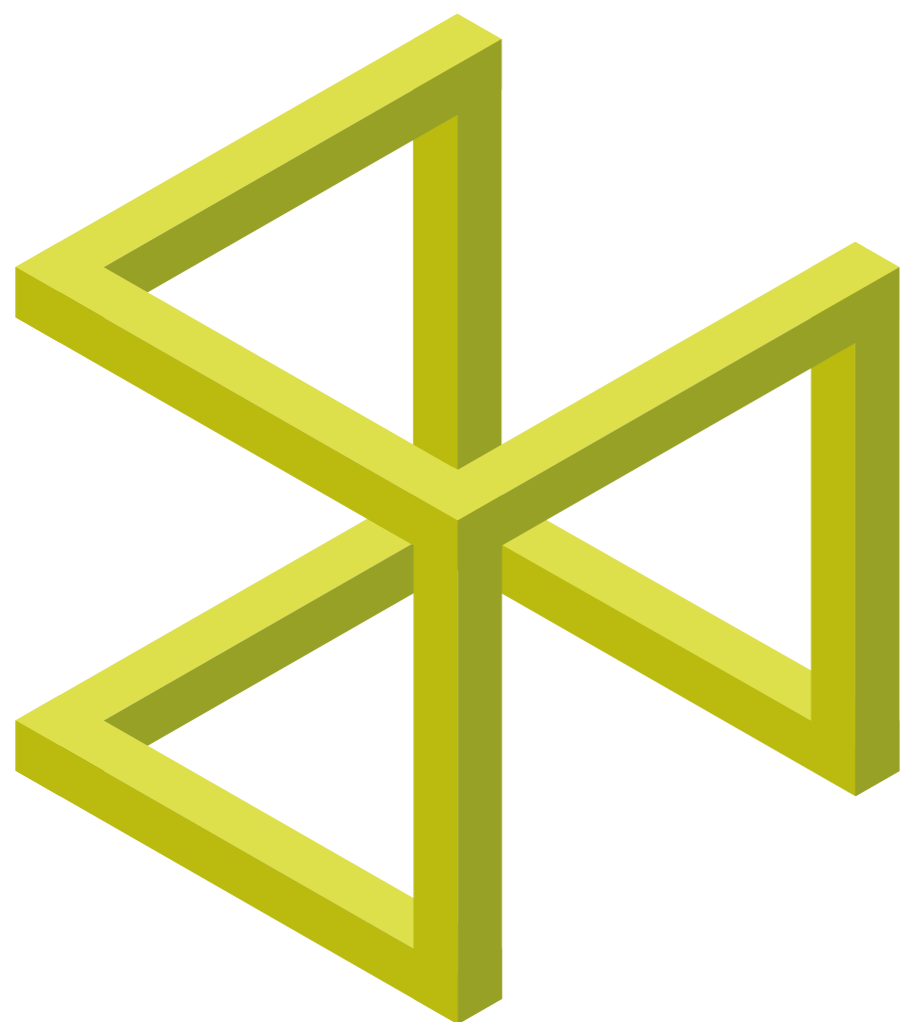
Захаров Камил, Москва

Что произойдёт, если не останется химиков? Через час все экологи будут ликовать, через пару дней встанут заводы, через пару недель закончатся еда и вода, через пару месяцев закончатся люди.

Гольденберг Ефим, Ангарск







## Практикум

## С 1.1 Определение антоцианов в напитках

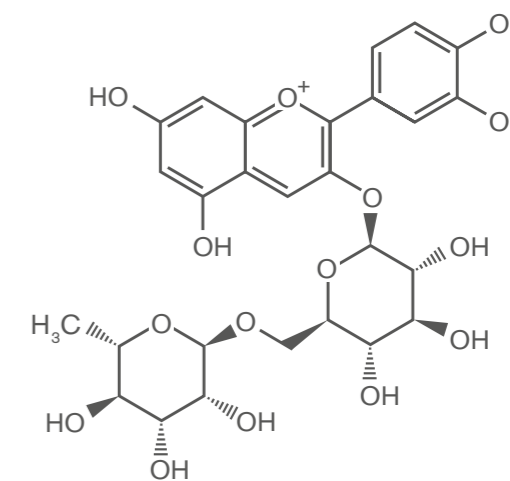
Бычков Евгений Денисович, студент Химического факультета МГУ,  
преподаватель VII образовательной программы

Антоцианы (от греч. anthos – цветок и kyanos – синий, лазоревый) – широко распространенные в природе водорастворимые пигменты растений, придающие цвет различным плодам, овощам, цветам. Антоцианы составляют одну из групп флавоноидов, которые не только обеспечивают многообразие окраски, но и повышают стрессоустойчивость растений, предотвращают повреждение фотолabileльных молекул и фотосинтетического аппарата растительной клетки от избыточного солнечного излучения. В настоящее время доказан терапевтический эффект антоцианов: они обладают антиканцерогенным действием, уменьшают риск развития сердечно-сосудистых заболеваний, улучшают остроту зрения, а также проявляют антиоксидантную активность

Окраска вишни и продуктов, произведенных на ее основе, обусловлена присутствием антоцианов различного строения. Исходя из литературных данных, в вишневом соке содержатся: цианидин-3-О-глюкозилрутинозид, цианидин-3-О-рутинозид, пеонидин-3-О-рутинозид, цианидин-3-О-глюкозид, цианидин-3-О-софорозид и другие. Суммарное содержание антоцианов в вишневом соке варьирует в пределах 15–60 мг/100 мл (в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид).

Как правило, экстракты представляют собой смесь антоцианов с различным строением флавилиевых оснований, а, следовательно, и с заметно

различающимися положениями максимумов абсорбции. Так, например, различие в положении  $\lambda_{max}$  составляет более 20 нм для однотипных производных пеларгонидина и дельфинидина. В случае вишневого сока максимум находится в пределах 510–520 нм, данный промежуток был выбран для качественного определения содержания антоцианов вишни в киселе.



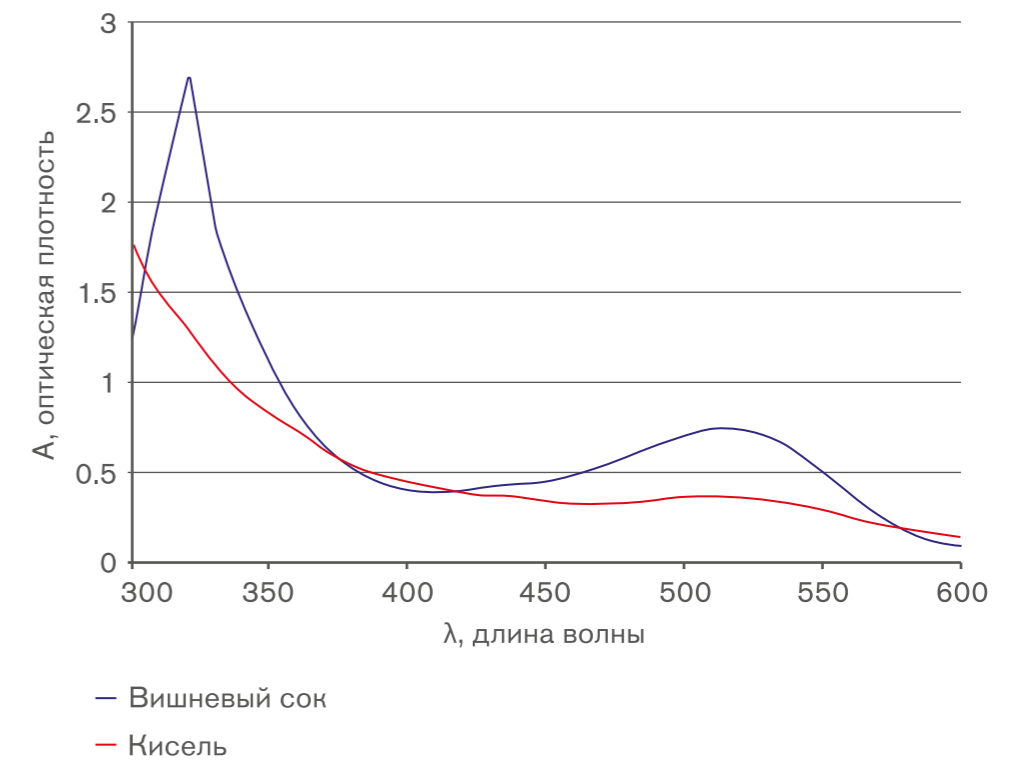
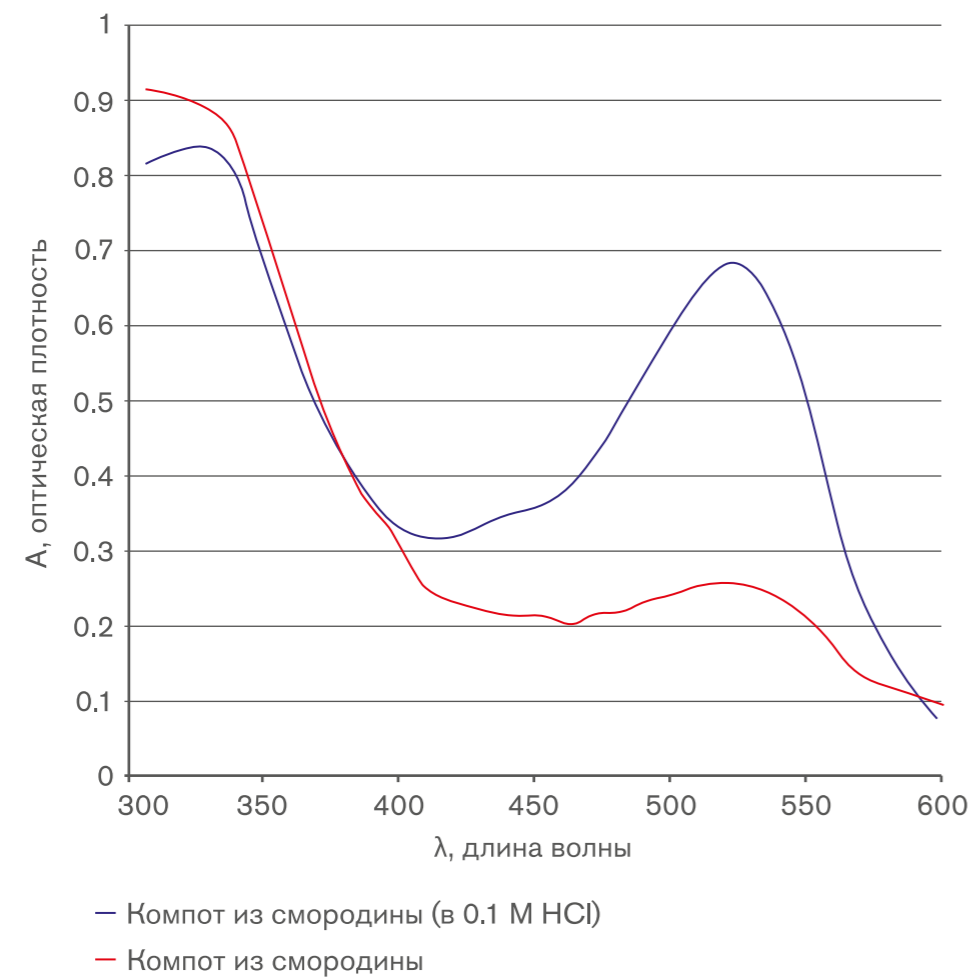
цианидин-3-О-рутинозид

Для проведения данного определения был взят образец вишневого сока. Пипеткой Мора отобрали 10 мл данного сока и перенесли в мерную колбу, довели до метки 0,1М раствором HCl. Аналогичную пробоподготовку провели для киселя.

Произвели измерения данных образцов в диапазоне длин волн 300-600 нм с шагом в 10 нм. На приведенном ниже рисунке для вишневого виден ярко выраженный пик с максимумом при длине волны 515 нм, характерный для антоцианов. Для киселя при аналогичной длине волны так же заметен пик, тем самым мы можем сказать, что представленный продукт приготовлен с добавлением вишни.

На примере смородинового компота рассмотрим влияние рН на высоту пика. Для этого подготовим два раствора. В мерные колбы на 50 мл поместим по 10 мл компота, в первой доводим раствор до метки дистиллированной водой, а во второй 0,1М раствором соляной кислоты. На графике можно заметить явное увеличение высоты пика при растворении образца в 0,1М соляной кислоте.

В кислых средах (рН=1) антоцианы присутствуют во флавилиевой форме, именно она отвечает за окраску растворов, содержащих антоцианы. При повышении рН часть антоцианов переходит в бесцветную форму, из-за чего снижается оптическая плотность при данной длине волны.



## С 2.1

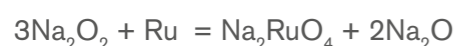
## Химия рутения

Чернов Никита Олегович, преподаватель VI химической смены, студент ФБ-МФ МФТИ, золотой медалист IChO 2019, IMChO 2019, IJSO 2018, двукратный победитель заключительного этапа ВСоШ по химии

Рутений был открыт в 1844 году К.Клаусом в уральских рудах и назван в честь Ruthenia (латинское название России). Это редкий металл, встречается как правило совместно с другими платиноидами.

Сам рутений, как и остальные платиновые металлы, достаточно инертен, но его химия крайне богата – для него выделены соединения во всех степенях окисления от +2 до +8 включительно, причём большая часть из них - комплексные (порой сложного строения), и подавляющее большинство ярко окрашены во все цвета радуги.

Рутений не растворяется в кислотах (даже в царской водке!), зато растворяется в расплаве щёлочи в присутствии окислителей, таких как хлорид, хлорат натрия или пероксид натрия:



В продажу рутений поступает в виде реактива “RuCl<sub>3</sub>” (именно в таком виде он есть и в “Сириусе”), который на самом деле представляет собой сложную смесь аква- и хлоридных комплексов рутения +3 и +4 (в дальнейшем она будет упоминаться как “RuCl<sub>3</sub>”, а настоящий хлорид рутения(+3) - как RuCl<sub>3</sub>).

В степени окисления +2 большинство соединений рутения являются сильными восстановителями, наибольший интерес среди них представляют октаэдрические низкоспиновые комплексы. Так, при восстановлении “RuCl<sub>3</sub>” цинком

в присутствии аммиака при нагревании образуется комплекс [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, который при действии на него концентрированной HCl даёт т.н. рутениевую синь, представляющую собой раствор, содержащий [Ru<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> и полиядерные хлоридно-аммиачные комплексы рутения(+2) и (+3). Крайне интересный комплекс был получен в 1965 году восстановлением RuCl<sub>3</sub> гидразином - его формула [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Это первый синтезированный комплекс, содержащий в качестве лиганда молекулярный азот.

В химии рутения важную роль играет группировка RuNO<sup>+</sup>. Её строение в современных источниках описывается как Ru=N<sup>+</sup>=O, т.е. рутений в ней двухвалентен. Нитрозильные комплексы получают различными методами, например взаимодействием [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> с HNO<sub>2</sub>.

Степень окисления +3 для рутения наиболее обычна. Она представлена в основном октаэдрическими низкоспиновыми комплексами. Водный раствор Ru(+3) обычно получают восстановлением “RuCl<sub>3</sub>” путём кипячения со спиртом в солянокислой среде. Как было выяснено, в нем присутствуют все комплексы состава [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>]<sup>(n-3)</sup> для n от 0 до 6. Интересно сравнить комплексы рутения и железа +3: так как радиус рутения больше, и следовательно он является более мягким комплексообразователем, он в отличие от железа скорее склонен образовывать комплексы с N-донорными, чем O-донорными лигандами. Так, обработка “RuCl<sub>3</sub>” аммиаком на воздухе постепенно приводит к об-

разованию т.н. рутениевого красного, который, по всей видимости, имеет достаточно сложный состав [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Ru<sup>+3</sup>-O-Ru<sup>+4</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-O-Ru<sup>+3</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6+</sup>. Это соединение можно использовать как Red/Ох индикатор - раствор FeCl<sub>3</sub> окисляет красный комплекс до жёлтого с зарядом 7+.

Степень окисления +4 представлена не слишком большим числом соединений. Например, выделены тёмно-красные кристаллы состава K<sub>4</sub>[Cl<sub>5</sub>Ru-O-RuCl<sub>5</sub>], получаемые восстановлением RuO<sub>4</sub> этанолом в солянокислой среде. Степень окисления +5 не характерна в растворах, однако получена в большом числе твердофазных систем.

В степени окисления +6 крайне характерным является тригонально-призматический комплекс [RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, получаемый окислением соединений рутения в щелочной среде такими окислителями как гипохлорит, хлор, бромат и т.п. Рутенаты (+6) образуют ярко-оранжевые растворы с достаточно заметными окислительными свойствами (так, существуют методики окисления спиртов в альдегиды с их помощью). В структуре рутената калия K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, полученного твердофазным методом, рутений находится в тетраэдрическом окружении [RuO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Рутенаты (+7) (перрутенаты) получают при пропускании тетроксид рутения через раствор карбоната калия. При этом образуется раствор темно-зеленого цвета. Также можно окислять соединения рутения в более низкой степени окисления в щелочной среде при pH ~ 12. Рутенаты (+7) неустойчивы и диспропорционируют с образованием соединений рутения в СО +6 и +8 и окисляют воду. Перрутенаты тетраалкиламмонийных катионов используют как мягкие окислители в органическом синтезе.

Наконец, в степени окисления +8 известен крайне ядовитый и летучий оксид RuO<sub>4</sub>. Он образует лимонно-жёлтые растворы, получаемые окислением подкисленных растворов солей рутения сильными окислителями - KMnO<sub>4</sub>, KIO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>.

## 1. Соединения рутения в степенях окисления +3 и +4

Опыт 1. Получение раствора RuCl<sub>3</sub>.

В коническую колбу на 50 мл прилейте около 1 мл раствора “RuCl<sub>3</sub>”, окрашенного в насыщенный красный цвет.



Исходный раствор “RuCl<sub>3</sub>” представляет собой смесь полиядерных хлоридных комплексов Ru(+3) и Ru(+4)

Затем добавьте около 10 мл EtOH, 5 мл конц. HCl и 10 мл воды, и кипятите на плитке около часа, приливая водный EtOH по мере испарения.

Раствор будет постепенно бледнеть, становясь бледно-розовым. При этом содержащиеся в исходном растворе Ru(+4) восстанавливаются до Ru(+3).

Условно, это можно записать  $2\text{RuCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{RuCl}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl}$

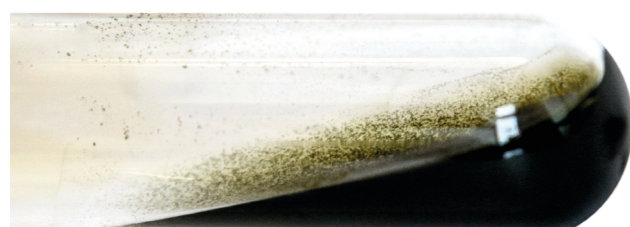


Раствор трихлорида рутения

**Опыт 2. Реакции солей рутения со щёлочью**

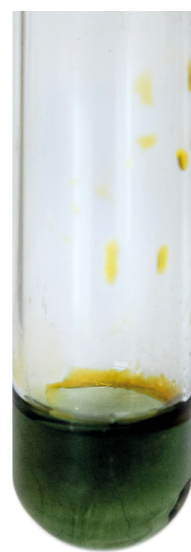
К раствору "RuCl<sub>3</sub>" по каплям добавьте NaOH. Сначала выпадет коричневый осадок гидроксида рутения (+3, +4).

Если его оставить на воздухе или прилить перекись водорода, он темнеет, превращаясь в чёрный осадок гидратированного диоксида рутения:



Осадок гидратированного диоксида рутения

Раствор хлорогидроксикомплексов рутения (+3, +4)



При приливании же избытка щёлочи образуется устойчивый зелёный раствор комплекса, причём его насыщенный цвет по всей видимости обусловлен присутствием также комплексов Ru(+4).

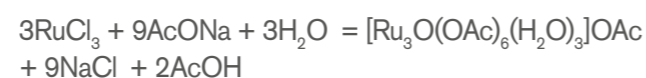
При проведении тех же опытов с раствором чистого RuCl<sub>3</sub> не удаётся добиться выделения осадка, но раствор меняет цвет с розового на жёлтый из-за образования хлорогидроксикомплексов Ru(+3) [RuCl<sub>n</sub>(OH)<sub>6-n</sub>]<sup>3-</sup>.

Раствор [RuCl<sub>n</sub>(OH)<sub>6-n</sub>]<sup>(3-n)</sup>

При действии на этот раствор 10%-ным раствором пероксида водорода его цвет сначала меняется на красно-оранжевый, наблюдается интенсивное выделение газа, а по его окончании раствор очень быстро меняет цвет на практически чёрный. Это обусловлено образованием соединений Ru(+4) невыясненного состава, причём судя по наблюдениям кинетика этого процесса достаточно интересна.

**Опыт 3. Получение ацетатного комплекса рутения**

К раствору RuCl<sub>3</sub> прилейте избыток насыщенного раствора ацетата натрия, при этом образуется зелёный раствор ацетатного комплекса рутения:

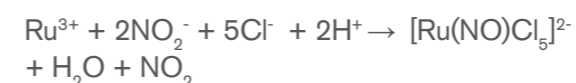
**Опыт 4. Получение нитрозокомплексов рутения**

К раствору "RuCl<sub>3</sub>" прилейте равный объём насыщенного раствора NaNO<sub>2</sub>, и по каплям добавляйте концентрированную HCl (опыт проводить под тягой!). При этом будет наблюдаться активное выделение нитрозных газов и образование жёлтого раствора.

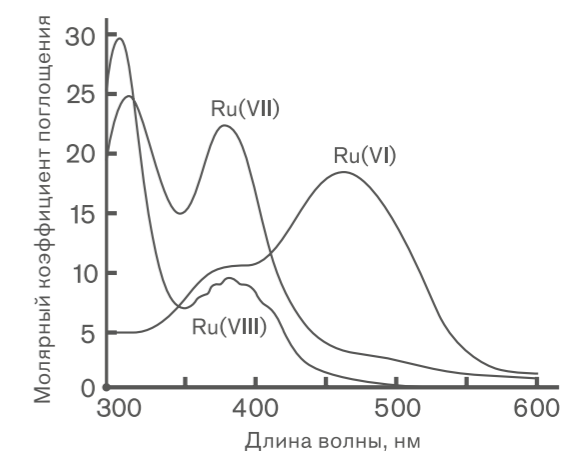
**Образование нитрозо-комплексов рутения**

Если этот раствор прокипятить в течение 5-10 минут под тягой до прекращения выделения бурого газа, он приобретает розовую окраску.

Наблюдения обусловлены образованием комплексов, содержащих крайне устойчивый фрагмент RuNO. Уравнение реакции ниже приведено лишь для примера, на самом деле в зависимости от условий образуется множество комплексов состава [Ru(NO)Cl<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5-x</sub>]<sup>(3-x)+</sup>, и доступных нам методов недостаточно, чтобы полностью изучить равновесия в этой сложной системе:

**2. Соединения рутения в высоких степенях окисления**

Для идентификации соединений рутения в степенях окисления +6, +7 и +8 можно использовать оптическую спектроскопию (см. рис).

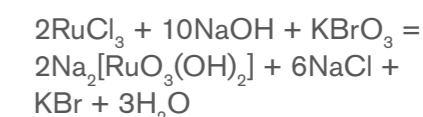


Оптические спектры поглощения рутената, перрутената и тетраоксида рутения

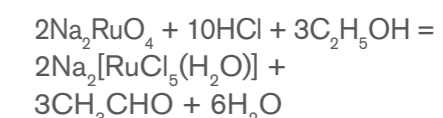
**Опыт 5. Получение рутената натрия**

К "RuCl<sub>3</sub>" прилейте избыток 2M NaOH, затем добавьте порошок NaBrO<sub>3</sub>. Без нагревания реакция не идёт, но при нагревании достаточно быстро образуется ярко-оранжевый раствор.

По результатам спектрофотометрии его максимум поглощения составляет 466 нм, это говорит о том, что образуется раствор [RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>



Если к полученному раствору рутената прилить спирт и HCl, рутенат восстанавливается до ярко-красного раствора, который содержит комплекс рутения(+3):

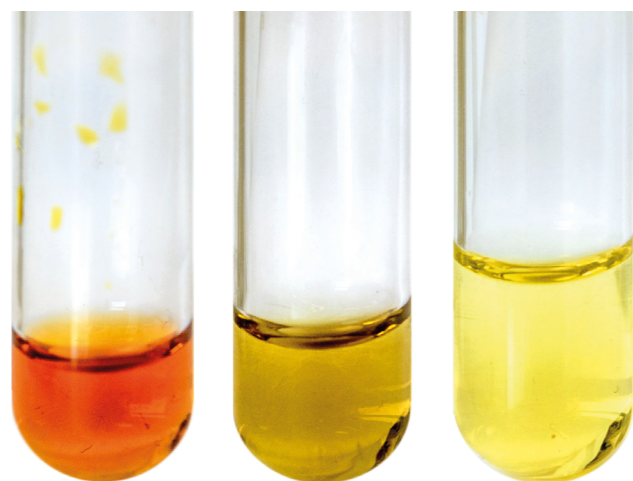


**Опыт 6. Получение раствора перрутената калия**

Раствор "RuCl<sub>3</sub>" доведите по pH-метру до pH 10, затем туда добавьте KBrO<sub>3</sub> и нагрейте на плитке - в итоге изначально образовавшийся осадок растворится и получится зеленовато-жёлтый раствор. В спектре поглощения наблюдается максимум поглощения при 320 нм, что говорит о присутствии аниона [RuO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в растворе. Это соответствует литературным данным о том, что перрутенаты образуются при окислении солей рутения в интервале pH от 8 до 12.

**Опыт 7. Получение тетраоксида рутения**

К раствору "RuCl<sub>3</sub>" добавьте избыток щёлочи, затем по каплям прибавьте гипохлорит натрия. От первой капли раствор становится ярко-оранжевым (образуется рутенат (VI) натрия), от следующих капель раствор становится грязно-жёлтым. Записать спектр этого раствора не удалось из-за интенсивного поглощения гипохлорита в той же области, однако по всей видимости он содержит перрутенат-анионы (проводить под тягой!). При подкислении этого раствора соляной кислотой он приобретает лимонно-жёлтую окраску, свидетельствующую об образовании тетраоксида рутения.



Последовательное превращение рутената(+6) в перрутенат и раствор тетраоксида рутения

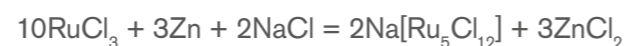
Для получения высшего оксида рутения можно поступить и по-другому. Раствор Na<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> подкислите соляной кислотой, затем добавьте гипохлорит натрия в присутствии слоя CCl<sub>4</sub>. Органический слой окрасится в практически чёрный цвет, а водный в лимонно-жёлтый. Оставьте раствор примерно на день и органический слой станет оранжевым, что свидетельствует об образовании тетраоксида рутения RuO<sub>4</sub>.

Если затем несколько капель органической фазы влить в раствор щёлочи, рутений постепенно переходит в водную фазу (в форме перрутенат-аниона), которая приобретает жёлтый цвет. Затем его можно восстановить глюкозой при нагревании, при этом наблюдается переход цвета через оранжевый (Na<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) к красному (соединения Ru(+3) и/или Ru(+4)).

Все полученные соединения рутения обладают сильными окислительными свойствами: их можно восстановить при помощи этанола, пероксида водорода, йодида калия и многих других восстановителей.

**3. Соединения рутения в низких степенях окисления****Опыт 8. Получение рутениевой сини**

К раствору "RuCl<sub>3</sub>" прилейте равный объём концентрированной HCl (опыт проводить под тягой!) и положите две гранулы цинка. Начнётся интенсивное выделение водорода, раствор станет быстро менять окраску с красной на зелёную (которая является лишь результатом смешения цветов, а никакое индивидуальное соединение ей не отвечает), а затем на синюю из-за образования смеси кластерных хлоридных комплексов различного состава, к примеру:



Образование рутениевой сини

Рутениевая синь

Если оставить раствор с гранулами цинка на длительное время, он обесцвечивается и появляются тёмные хлопья металлического Ru.

Рутениевая синь очень чувствительна к окислению: слейте раствор с гранул цинка, и дайте постоять около 5 минут - из синего он станет зелёным вследствие восстановления воды:



Предположительно, зелёный цвет обусловлен комплексом [trans-RuCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Если же проводить окисление при помощи пероксида водорода (хватает пары капель 10% раствора), раствор приобретает жёлтую окраску, обусловленную комплексом Ru(+3) сходного состава (возможно, [trans-RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).



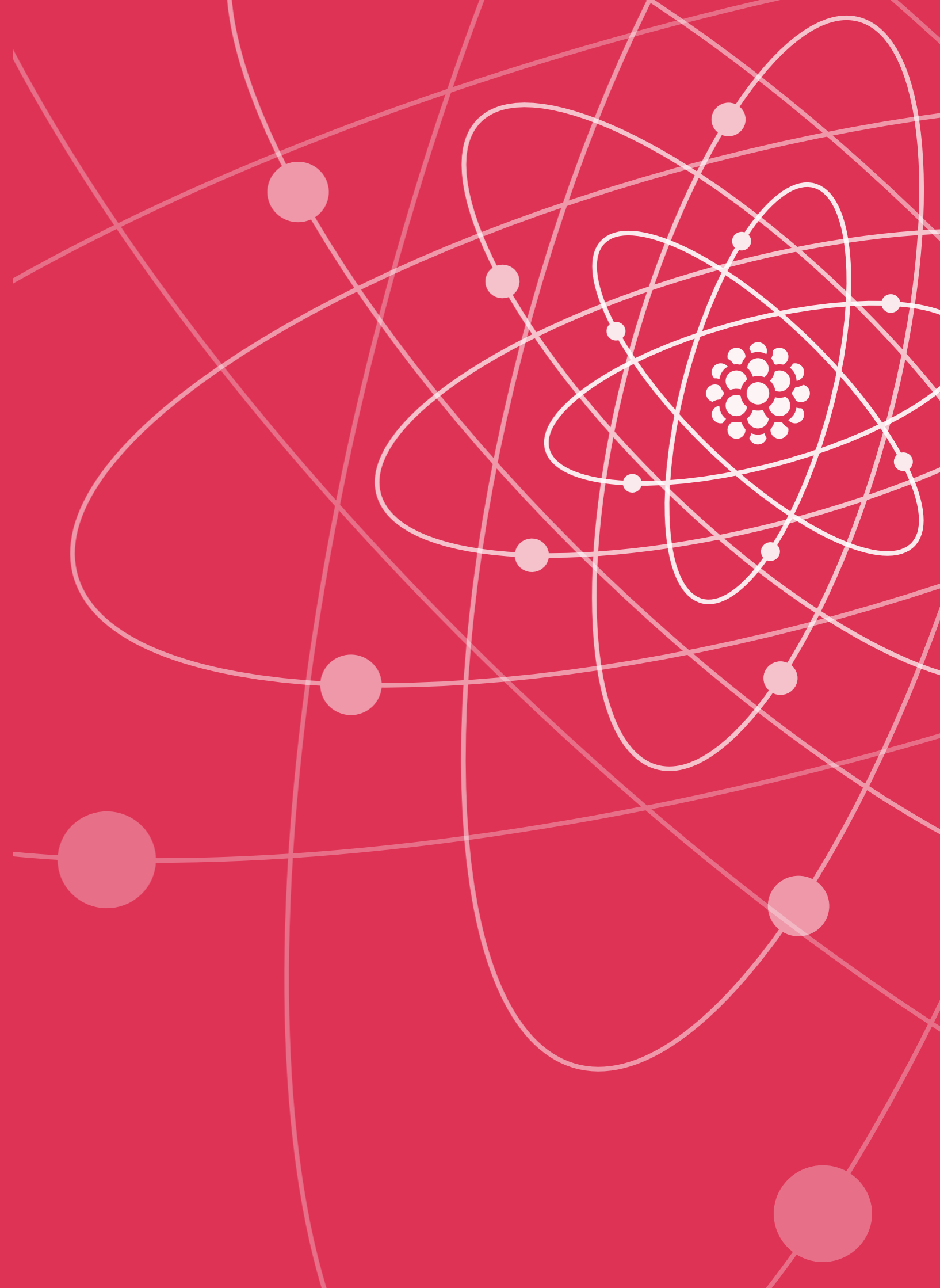
Раствор [trans-RuCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

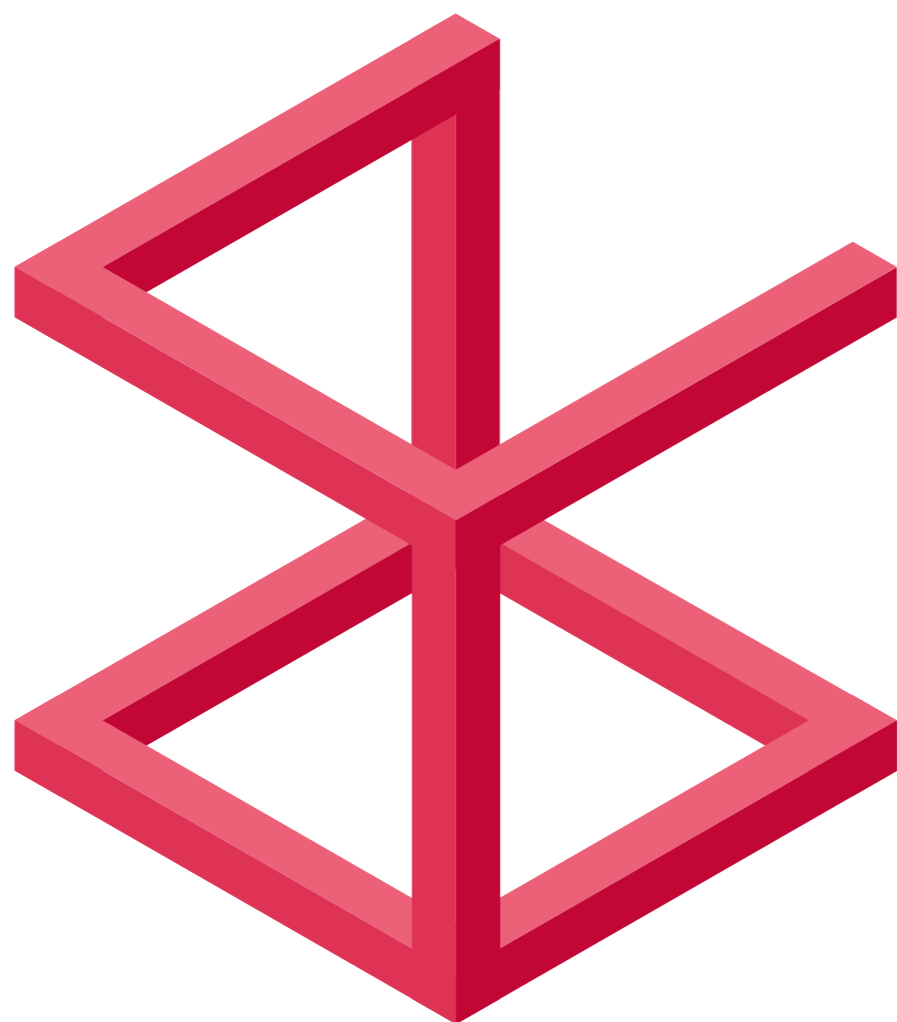
Мне запомнилось все, что связано с этим центром. Иногда я удивляюсь, как такое событие, как Сириус, могло происходить в моей жизни. Я помню вечера с друзьями, игры, шутки, прогулки, объятия, химию. Это ни с чем не сравнится. Самое яркое впечатление — это мои новые знакомства. Я их уже очень сильно люблю

Фисенко Евгений, Краснодар

Для меня Сириус — это место, где можно заниматься любимым предметом наиболее продуктивно и найти единомышленников

Захаров Камил, Москва





## Не только о химии

### D 1.1

### Селено-кадмиевые стекла

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель VII Химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Андреев Максим Николаевич, методист ГАОУ ДПО ЦПМ, кандидат химических наук

Природа не создала такой переходный металл, катионы которого окрашивали бы стекло в красный цвет. Все стекла, имеющие оранжевую и красную окраску, содержат в своем составе наночастицы металлов или полупроводников. Рубиново-красный цвет стеклу могут придавать золото («золотой рубин»), медь («медный рубин») и селенид кадмия («селеновый рубин»). Очень трудно получить стекло, окрашенное наночастицами сульфида сурьмы («сурьмяный рубин»). Интерес к этому стеклу (100 кг песка, 45 кг соды, 20 кг известняка, 7 кг серы, 5 кг сульфида сурьмы, 2 кг угля) возник в начале XX века, но оказался недолгим из-за непредсказуемости его поведения и невозможности добиться чистоты цвета (при термической обработке оно темнеет).

Сульфиды и селениды цинка и кадмия – это твердые кристаллические вещества со свойствами полупроводников. Их окраска обусловлена переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости через запрещенную зону («energy gap»,  $E_g$ ). Чем шире ширина запрещенной зоны, тем больше энергии требуется электрону для ее преодоления. Переходя в зону проводимости, электрон поглощает фотон, для которого  $hc/\lambda > E_g$ . Поглощение света разной длины волны полупроводниками имеет зависимость, представленную на рисунке.

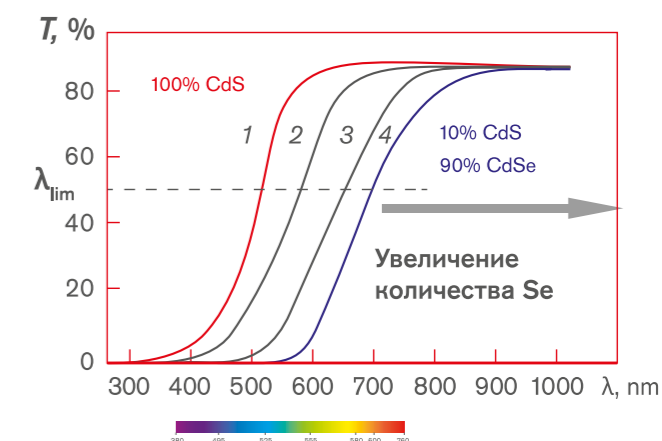


Рис. 1. Спектры пропускания селено-кадмиевых стекол с различным отношением CdSe/CdS

При высоких энергиях происходит поглощение фотонов полупроводником. Начиная с некоторого порогового значения длины волны это поглощение резко уменьшается, стремясь к нулю. Длина волны, при которой поглощается половина светового потока соответствует пороговому значению  $\lambda_{lim} = 1237/E_g$ . Это приводит к тому, что ZnS белый ( $E_g = 3,54$  эВ для сфалерита), ZnSe (2,62 эВ) и CdS (2,42 эВ) желтые, а CdSe (1,74 эВ) красный. Сульфид и селенид кадмия образуют непрерывный ряд твердых растворов, что позволяет варьировать ширину запрещенной зоны и окраску от желтой через оранжевую до ярко-красной. Эти вещества нашли применение в качестве пигментов.

Кадмиевые пигменты изобрели в 1819 г, однако промышленное их производство началось лишь двадцать лет спустя, активно – лишь с 1880-х. Именно селенид кадмия создает знаменитый красный цвет в палитре Матисса, кадмиевыми красками написана осенняя листва на знаменитой «Осени в Аржантее» Клода Моне.

В эти годы были созданы и селено-кадмиевые стекла. Путь к ним был непрост, так как одно лишь введение сульфида или селенида кадмия в шихту не приводило к желаемому результату. В 1865 г в журнале *Annales de Chimie e de Physique* французский химик М.Ж. Пеллоуз (Pelouze) опубликовал краткое сообщение об окраске стекла в розово-красный цвет элементарным селеном. Такое стекло («селеновый розалин»), окрашенное наночастицами селена, вошло в практику стекловарения. В 1894 г Альфонс Спитцер (Spitzer) запатентовал использование селенатов и селенитов в качестве источников селена, предложив вводить в шихту для стекловарения в качестве восстановителя оксид мышьяка или цинковую пыль.

Рецептуру красных селено-кадмиевых стекол разработали в начале 1890-х практически одновременно в Германии (F. Welz, Ber., B. 25, S. 819 (1892)) и в США, где начало их производства связывают с именем химика Н. Коппа (Nicolas Kopp), работавшего в Hobbs GlassCo в Уилинге (Западная Вирджиния). В 1898 г Копп создает свою собственную компанию Kopp Glass. Практически одновременно с Коппом рецепт селенового рубина создают Чарльз и Артур Хаутон (Houghton) в Корнинге. В 1893 г Х.Т. и В.Р. фон Кралик получили британский патент на использование селена и его соединений в стекловарении. Русские стекольные заводы практически сразу узнали о новом селено-кадмиевом хромофоре и быстро наладили производство широкого ассортимента кадмиевых стекол. Первым такие стекла стал выпускать Ключинский завод

Болотиных (с 1923 г завод «Красный май»). В заводском музее сохранилось несколько предметов, выполненных из ярко-красного, оранжевого и желтого стекла.



Вазочка с внутренним нацветом из желтого кадмиевого стекла, Ключинский завод Болотиных (музей завода Красный май)



Чайница с внутренним нацветом из красного селено-кадмиевого стекла, Ключинский завод Болотиных (музей завода Красный май)

Среди них выделяется кувшин, изготовленный из прозрачного стекла насыщенного рубинового цвета ( $\text{SiO}_2$  81,0%;  $\text{ZnO}$  16,7%;  $\text{CdO}$  0,8%;  $\text{CaO}$  0,5%;  $\text{SeO}_2$  0,3%;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,4%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1%;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0,1%;  $\text{PbO}$  0,1%), а также чайницы и вазочки из двуслойного стекла, внутренний слой которых представляет собой глушеное кадмиевое стекло желтого, оранжевого или красного цвета (желтое стекло вазы:  $\text{SiO}_2$  79,1%;  $\text{ZnO}$  9,8%;  $\text{K}_2\text{O}$  3,6%;  $\text{CaO}$  2,3%;  $\text{SO}_3$  3,0%;  $\text{PbO}$  1,3%;  $\text{CdO}$  0,3%;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,6%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1%).

В начале XX в кадмиевые стекла изготавливали и на Гусевском заводе Мальцовых. Так, известны приборы для воды, состоящие из кувшинов конусовидной формы и стаканов, украшенные портретными изображениями первого и последнего царя династии Романовых и надписью «В память 300-летия династии Романовых». После революции ассортимент цветных стекол на отечественных предприятиях резко сократился. Лабораторные исследования процессов варки селенового рубина проводились в СССР в 1930-е годы в связи с необходимостью выпуска сигнальных стекол и светофильтров.

В 1946 г завод «Красный май» получил заказ на производство стекла для кремлевских звезд. До этого звезды были изготовлены из прозрачного красного селенового стекла, произведенного на заводе «Автостекло» в Константиновке в 1937 г по технологии, разработанной для сигнальных стекол. Такое стекло пропускало свет неравномерно, через него были видны мощные лампы, расположенные внутри звезды. На Красном мае была разработана технология создания накладного четырехслойного стекла. Стекла получали гутным способом – выдуванием у устья печи. Мастер набирал баночку бесцветного стекла, потом на нее делал набор молочного стекла, затем опять бесцветного и только затем поверх этих трех слоев набирал рубиновое стекло. Таким образом, молочный слой оказывается защищенным с обеих сторон тонким слоем бесцветного стекла. Из баночки выдувальщик формировал цилиндр, который разрезали вдоль и раскатывали в плоский лист на чугунной плите. Готовое стекло имеет толщину 5 – 6 мм. В металлический каркас звезды стекло закрепляли так, что рубиновый слой был обращен наружу, а молочный внутрь. Глушеное



Кувшин из селено-кадмиевого стекла и корзинка из трехслойного стекла с внутренним нацветом из селено-кадмиевого стекла, Ключинский завод Болотиных (музей завода Красный май)



Кувшины из селено-кадмиевого стекла, 1913; завод Ю.С. Нечаева-Мальцова, Гусь-Хрустальный



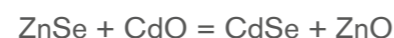
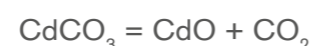
криолитом молочное стекло рассеивает свет, идущий от ламп, поэтому вся звезда освещена равномерно. Звезды установлены на пяти башнях Кремля – Боровицкой, Троицкой, Спасской, Никольской и Водовзводной. На их изготовление ушло около 500 м<sup>2</sup> четырехслойного красномайского стекла. При реконструкции звезд в 1974 году заказ на изготовление стекла вновь поступил на завод «Красный май». При ремонте звезд в 2010-е гг использовали имеющиеся запасы красномайского стекла, так как сам завод к тому времени уже был закрыт.



Фрагмент стекла для кремлевских звезд, завод Красный май, 1974

Шихта для варки кадмиевых стекол содержит в своем составе около десяти различных компонентов, в число которых входят помимо традиционных стеклообразователей и модификаторов специальные добавки, содержащие кадмий, серу, селен и цинк. Хотя некоторые рецептуры предусматривают введение кадмия в виде сульфида и селенида (Авторское свидетельство И.И. Китайгородского №38281 от 31 августа 1934 г), на отечественных предприятиях кадмий вводили в шихту в виде карбоната CdCO<sub>3</sub>, цинк в виде оксида ZnO, а серу и селен в виде простых веществ. В этом случае требовалось добавление восстановителя – сажи, ламповой копоти или сахара. Сахар вводят из расчета 0,1 кг на 100 кг стекла.

Происходящие при варке стекла превращения описываются уравнениями:

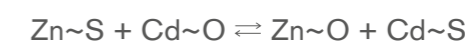


Из-за улетучивания серы и селена расплав в процессе варки сильно пенится, поэтому шихту вводят в горшок постепенно. Сверху горшки закрывают, чтобы уменьшить потери селена. Состав американского красного сигнального стекла: SiO<sub>2</sub> 69,2%; Na<sub>2</sub>O 16,0%; K<sub>2</sub>O 3,1%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,4%; ZnO 9,4%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5%; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1,4% (JACS, 1942, v. 25, n. 5, p. 123). Другой патент (US Patent 2,224,791 10 Dec 1940) приводит состав SiO<sub>2</sub> 71%; Na<sub>2</sub>O 10%; K<sub>2</sub>O 6%; CaO 5%; ZnO 6%; Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2%. В этом случае на каждые 400 кг кварца добавляют 1,25 кг CdSe и 0,5 кг ZnS. Восстановитель здесь уже не требуется. Из приведенных

составов видно, что хотя в шихту вводится более 1% Se, однако в конечном стекле его содержание не превышает 0,2%. Это говорит об улетучивании серы и значительной части селена в процессе варки. Именно этим и обусловлена токсичность и экологическая опасность варки кадмиевых стекол, что и привело к резкому снижению их производства. Известно, что для возникновения красной окраски достаточно, чтобы стекло содержало не менее 0,03% селена. Варка селеновых стекол требует восстановительной атмосферы. В окислительной среде селен образует летучий оксид и теряется. Однако сильно восстановительная атмосфера также опасна потерей кадмия, который при восстановлении до металла легко испаряется. Введение в стекло серы, селена и кадмия накладывает некоторые ограничения на состав стеклофазы. Прежде всего, она должна удерживать в себе большое количество ионов цинка, связывая их в каркас и препятствуя их кристаллизации в виде сульфида или виллемита. Слишком легкоплавкие стекла, например, свинцовый хрусталь, также не удастся окрасить селенидом кадмия по причине практически полного улетучивания селена в процессе варки. В то же время, селенид кадмия удастся ввести в свинцовые глазури, получаемые резким охлаждением фритты.

Полученное в горшке стекло при резком охлаждении оказывается слабо окрашенным, так как наночастицы в нем не успевают образоваться. Для их возникновения стекломассу охлаждают (при этом образуются зародыши наночастиц, служащие центрами кристаллизации), а затем слегка разогревают до 500 - 700°C. Все кадмиевые стекла содержат в своем составе цинк (до 100 кг ZnO на 1 т стекла), который помогает удерживать в расплаве серу и селен. При высокой температуре расплава сульфидная сера наиболее прочно связана с ионами цинка, а при его охлаждении бо-

лее стабильным становится сульфид кадмия. Это способствует смещению равновесия



вправо по мере остывания стекломассы (знак ~ означает связывание иона металла с донорным атомом в стеклофазе). Образующиеся при этом наночастицы имеют состав ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>; Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S; Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, то есть содержат ядро из сульфида цинка. На образование наночастиц CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> в процессе вторичной термообработки стекол впервые указал в 1932 г Руксби (Rooksby). Процессы образования и роста кристаллов сульфо-селенида кадмия в чем-то аналогичны процессам, происходящим при наведении окраски цинк-сульфидных силикатных стекол. При быстром охлаждении уже наведенного стекла рост наночастиц прекращается, и оно остается прозрачным. Если же сваренное в горшке кадмиевое стекло вычерпать ложкой и перелить в стальную бочку, где оно будет медленно охлаждаться, то мы получим куски глушеного стекла. Их можно вновь сделать прозрачными при нагревании до высокой температуры. Все это означает, что при производстве непрозрачных кадмиевых стекол никаких специальных глушителей вводить не требуется, следует лишь изменить режим охлаждения. Окраска кадмиевых стекол определяется соотношением сера-селен в наночастицах сульфо-селенида кадмия, имеющих размер 10 – 100 нм. Некоторые частицы образуют скопления размером до 0,5 мкм. Помимо наночастиц в стеклофазе присутствуют и наноразмерные (1 – 100 нм) ликвационные области. Методом электронографии показано, что наночастицы имеют гексагональную структуру типа вюрцита с различными параметрами элементарной ячейки *a* (0,414 – 0,431 нм) и *c* (0,671 – 0,702 нм). Изменение содержания серы и селена приводит к последовательному изменению окраски



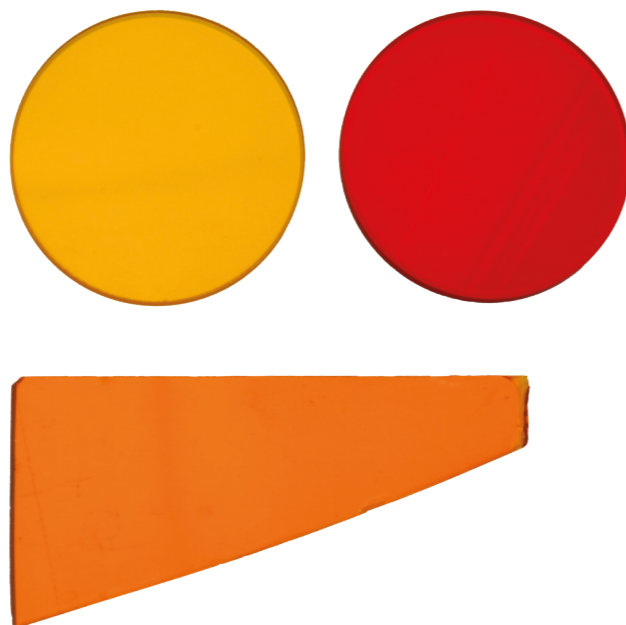
Анатолий Силко, декоративный комплект «Красная гвоздика», селено-кадмиевое и цинк-сульфидное стекло, гутная техника, 1978 (музей завода Красный май)



Алексей Новиков, ваза Бутон (Львиный зев), завод Красный май, частное собрание

стекло от желтой (рис. 1, кривая 1, 100% CdS, 0% CdSe) до оранжевой (кривая 2, 70% CdS, 30% CdSe), алой (кривая 3, 40% CdS, 60% CdSe) и темно-красной (кривая 4, 10% CdS, 90% CdSe).

В послевоенные годы селено-кадмиевые составы широко использовались при производстве как технического (светофильтры, стекла светофоров, сигнальные стекла), так и художественного стекла. Они практически полностью вытеснили золотой и медный рубин. Очень часто красное селено-кадмиевое стекло применялось в качестве наклада на бесцветное стекло. Изделия из такого стекла, производимые на многих отечественных предприятиях, украшали огранкой. На Дятьковском, Калининском заводах и на «Красном мае» к селеновому рубину обращались в своем творчестве многие знаменитые художники стекла: Виктор Шевченко, Светлана Бескинская, Людмила Кучинская, Анатолий Силко, Алексей Новиков и многие другие.



Цветные светофильтры из селено-кадмиевого стекла



Селено-кадмиевые стекла, найденные на месте завода Красный май, 2020

## D 2.1

## Титан (+3) в кристаллической глазури

Ратников Денис Сергеевич, педагог ГАО ДПО ЦПМ, учитель химии АНО ОШ ЦПМ, преподаватель VII образовательной программы ОЦ «Сириус»

На поверхность керамического изделия для прикладных и декоративных целей наносится стеклообразующий состав, называемый глазурью. При проведении обжига образуется гладкое стеклокерамическое покрытие с характерным блеском. Вводя в глазурь различные добавки можно контролировать ее цвет. Первый способ — это введение ионов металлов, которые поглощают в видимой области, второй — введение добавок, которые либо не растворяются в стеклофазе в процессе обжига, либо в процессе остывания образуют кристаллическую фазу. Если кристаллическая фаза образует очень маленькие кристаллики, то глазурь выглядит однородно окрашенной. Но в процессе обжига могут получаться и красивые крупные кристаллы. Такие глазури называют кристаллическими.

Кристаллические глазури по виду образующихся кристаллов делят на гематитовые, виллемитовые, титановые, циркониевые, авантюриновые, марганцевые и др. Мы изучаем виллемитовые глазури, в которых кристаллизуется  $Zn_2SiO_4$ . В состав виллемитовых глазурей входит  $TiO_2$ . [1]

В природе титан существует в степени окисления +4 в минералах рутиле  $TiO_2$  и ильмените  $FeTiO_3$ . Эти минералы используются для производства металлического титана, который используется в качестве конструкционного материала и легирующей добавки в стали. Но около 95% всей титановой руды идет на производство чистого  $TiO_2$  [2]. Диоксид титана — это белый пигмент, используемый в красках пластике и бумаге [2].

Он характеризуется большим показателем преломления и поэтому хорошо рассеивает свет и придает материалам яркую белую окраску. Также он химически инертен, устойчив к выцветанию.

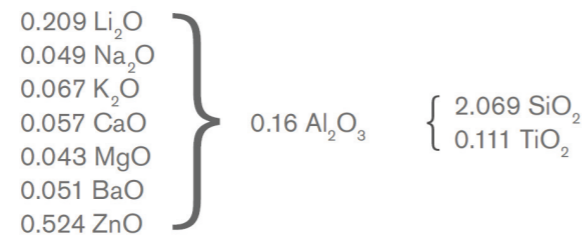


Рис. 1 – Состав заводской глазурей S-0510 (Изготовитель: Лаборатория керамики)



Рис. 2 – Изделие, покрытое кристаллической глазурью S-0510 без красителей



Рис. 3 – Окраска, придаваемая стеклу ионами  $Ti(+3)$



Рис. 4 – Изделие, покрытое глазурью S-0510 с введением 1,2%  $Sb_2O_3$  (а) Пробник, покрытый глазурью S-0510 с введением 1,2%  $Sb_2O_3$  (б)

Диоксид титана вводится в кристаллические глазури для образования центров кристаллизации новой фазы. Так  $TiO_2$  входит в состав виллемитовых крупнокристаллических глазурей таких как заводская глазурь S-0510, и глазури D1 и Fr1, полученные нами в ГАОУ ДПО «Центр педагогического мастерства» и апробованные в лаборатории керамики на базе ОЦ Сириус.

В стеклофазе титан находится в степени окисления +4. В больших концентрациях может выступать в качестве глушителя, а в малых концентрациях не глушит и не окрашивает стекло. Но если перевести его в степень окисления +3, то титан окрасит стеклофазу в сиреневый цвет. Стекло содержащие ионы  $Ti(+3)$  получают либо в инертной атмосфере [3,5], либо вводя восстановители в стеклофазу.[4]

В стеклах титан (+3) находится в тетрагонально искаженном октаэдрическом окружении, и дает две полосы поглощения около  $14000\text{ см}^{-1}$  и при  $20000\text{ см}^{-1}$ , которые относят к переходам  ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$  и  ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ . [3] окраска примерно соответствует цвету #b77fa7 в координатах HEX (рис. 3)

Для восстановления титана в глазури вводили  $Sb_2O_3$ , который образуя антимонаты, восстанавливает титан до +3 и окрашивает стеклофазу в характерный розово-сиреневый цвет. Кристаллы виллемита при этом окраски не приобретают. Добиться аналогичного результата удалось введением в S-0510 легкоплавкой глазури, содержащей антимонат свинца.

Микрофотографии кристаллических фаз были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV элементный состав игольчатых кристаллов длиной приблизительно 0,4 мм показал, что это кристаллы виллемита. Кроме кристаллизации виллемита замечена кристаллизация другой фазы, но элементный состав этой фазы узнать не удалось так как она находится в толще глазури. Предположительно это фаза представляет собой антимонаты двухзарядных катионов, входящих в состав глазури. Устойчивость антимонатов возрастает при увеличении размера катиона. Поэтому возможно ожидать кристаллизацию  $Ba_2Sb_2O_7$ , а при использовании добавки свинцовой глазури — антимоната свинца  $Pb_2Sb_2O_7$ . В этом случае кристаллы антимоната имеют желтый цвет.

## Список литературы:

[1]. Сунь Дахай, Орлова Л.А., Михайленко Н.Ю. Виды и составы кристаллических глазурей // Стекло и керамика. 1999. № 6. с. 13-16.

[2]. United States Geological Survey, Titanium Statistics and Information доступно: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/titanium-statistics-and-information>

[3]. Paul A. Optical and esr spectra of titanium (III) in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses/ J. Mater. Sci. 1975. 10 p 692-696.

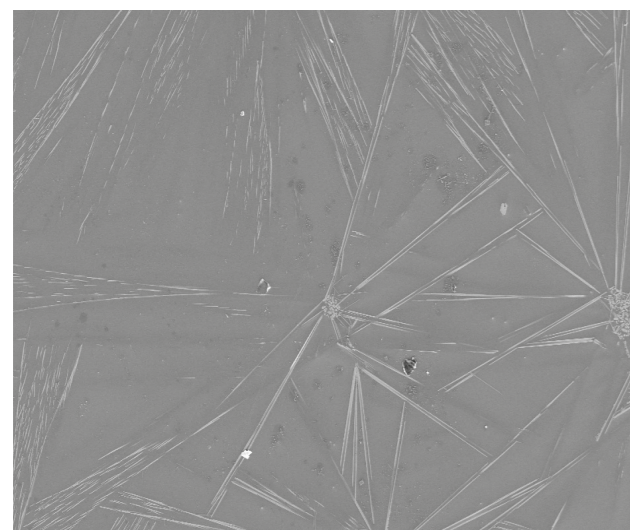
[4]. Raghavaiaha B.V., Laxmikanthb C., Veeraiaha N. Spectroscopic studies of titanium ions in PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system/ Opt. Mater. 2004. Vol 235, No 4-6 p 341-349.

[5]. Ehrh D., Leister M., Matthai A. Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts/ Phys. Chem. Glasses. 2001. Vol 42 No 3, p 231-239

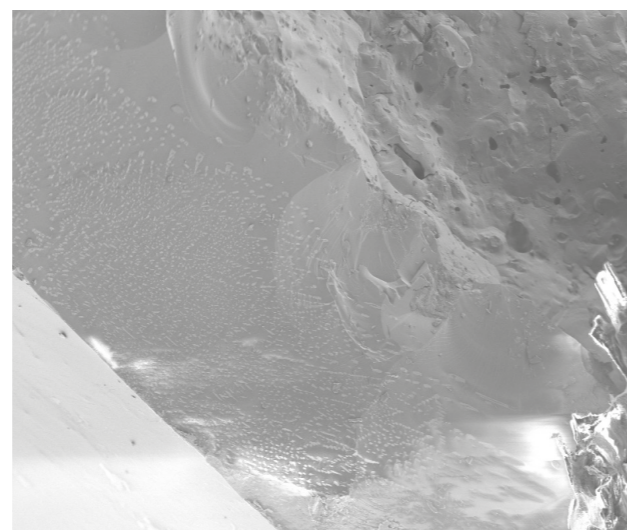
[6]. Farges F., Brown G. E. Coordination chemistry of titanium (IV) in silicate glasses and melts: IV. XANES studies of synthetic and natural volcanic glasses and tektites at ambient temperature and pressure/ Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. Vol. 61, No. 9, pp. 1863-1870



Рис. 7 – Изделия в печи после обжига



Mag = 200 X | 100µm | EHT = 15.00 kV | Signal A = SE2 | Date :3 Mar 2020 | WD = 16 mm | Photo No. = 8282 | Time :18:52:36



Mag = 478 X | 30µm | EHT = 3.00 kV | Signal A = SE2 | Date :3 Mar 2020 | WD = 8 mm | Photo No. = 8287 | Time :20:09:57

Рис. 8 – Микрофотографии СЭМ. Снимок поверхности с игольчатыми кристаллами виллемита (а), снимок скола с неизвестной фазой, предположительно атимоната кальция (б)



Рис. 5 – Изделие, покрытое глазурью Fr1 с введением 1,2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) Пробник, покрытый глазурью Fr1 с введением 1,2% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

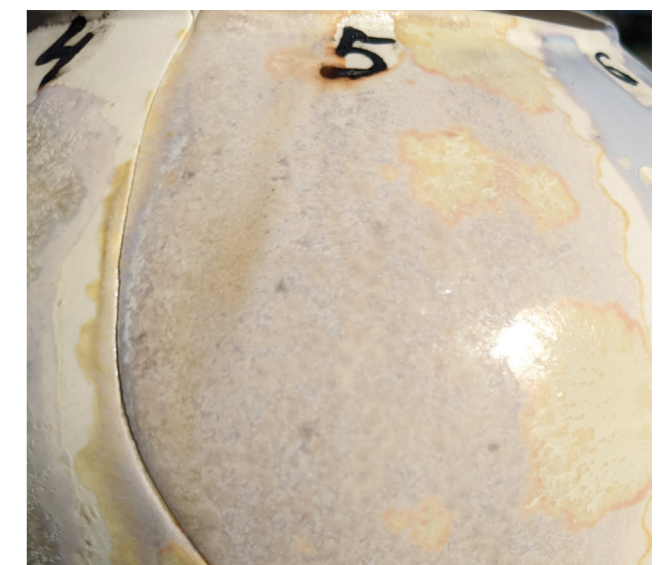


Рис. 6 – Изделие, покрытое глазурью D1 с введением 1,2 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) Пробник, покрытый глазурью D1 с введением 1,2% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

**Прекрасное место с удобными кроватками,  
вкусной едой и великолепными людьми**

Алеева Арина, Казань

**Сириус — это место для мощного продвижения  
в интеллектуальном и социальном плане**

Григорьев Вадим, Мурманск

**Для меня это — вечерние прогулки,  
вкусная и сытная еда, несмолкаемый смех  
с новыми потрясающими друзьями, шутки  
с преподавателями, любимые и любящие  
кураторы, а также уважение ко всем**

Фисенко Евгений, Краснодар



## D 2.2 Надглазурная роспись в работах художника Императорского фарфорового завода Юлии Жуковой

Хлебцевич Наталия Юрьевна, профессор кафедры керамики МГХПА им. С. Г. Строганова, член Международной академии керамики IAC

Сегодня техника надглазурного декорирования — одна из наиболее востребованных при производстве функциональной керамики, мелкой тиражной пластики и особенно посуды. Ее применение является оправданным, как для произведений с уникальной ручной росписью, так и для изделий, выпускаемых большим тиражом. Традиционно этот вид росписи применяется на фарфоре и является основным способом промышленного декорирования этого материала.

Надглазурные краски состоят из смеси тонко тёртого пигмента и легкоплавкого флюса. Их обжиг обеспечивает впитывание краски в поверхностный слой предварительно обожженной глазури, а относительно невысокая температура (750–900 градусов) позволяет добиться очень широкой цветовой палитры. Современные краски бывают блестящими и матовыми, с металлическим эффектом и даже фосфоресцирующие.

Важной задачей, которую призваны решать химики-технологи является разработка таких красок, которые имеют не только яркую и разнообразную цветовую палитру, но и отвечают современным требованиям безопасности. Надглазурные краски не должны содержать свинца и быть кислотоустойчивыми, прочно припекаться к поверхности фарфоровой глазури. Также для современных высокотехнологичных производств необходимым условием является усреднение температуры закрепления красок

для того, чтобы сократить количество обжигов и соответственно снизить производственные затраты. Новые рецептуры составов постоянно совершенствуются производителями красок за счет кропотливой работы химиков.



Чайная пара «Покорно прошу» 1992 год. Фарфор, надглазурная роспись пером



Надглазурная краска на основе алюмината кобальта



Декоративная тарелка «Лето. Любовь» 2002 год. Фарфор, надглазурная роспись с применением золотосодержащих красок.



Декоративная тарелка «Зима. На коньках» 2002 год. Фарфор, надглазурная роспись с применением золотосодержащих красок



Декоративная тарелка «Весна. Пасха» 2002 год. Фарфор, надглазурная роспись с применением золотосодержащих красок

Разнообразием мотивов и тем отличается продукция старейшего в России фарфорового производства — Императорского фарфорового завода (ИФЗ), отмечающего в этом году свой 275-летний юбилей. Сейчас в ассортименте завода более 4000 наименований изделий из высококачественного фарфора. Это чайные, кофейные, столовые сервизы, жанровая и анималистическая скульптура, декоративные блюда, сувенирная продукция и многое другое. Технологию и художниками ИФЗ применяются различные техники подглазурного и надглазурного декорирования, в том числе с использованием красок из редких и драгоценных металлов. Разработка декора как правило ложится на плечи заводских художников-фарфористов. Они придумывают новые коллекции посуды в соответствии с веяниями современного дизайна, а также не забывают о традициях, используя в своей работе исторические реплики из музейной коллекции XVIII–XX вв. и формы созданные по их мотивам.

Лаборатория, где работают авторы — это творческий центр и сердце завода, ведь именно находки художников гарантируют, что заводская продукция будет не только востребована у покупателей, но и станет в будущем в один ряд с шедеврами дизайна своего времени.

Начинается любое изделие с эскиза, причем это может быть как зарисовка на бумаге, так и изображение, нанесенное непосредственно на готовую форму. То, как рисунок «ляжет» на объём, очень важно для гармоничного итога. Эскизы представляют на художественный совет, где выбирают лучший образец, чтобы запустить его в тираж. Это очень ответственный и кропотливый процесс, так как изделие должно быть не только красивым, но и удобным в производстве. Тут начинается совместная работа технологов, конструкторов и мастеров. Внедрение новой формы занимает особенно много времени, поэтому гораздо чаще для обновления ассортимента используют новые декоры, размещая их на уже отработанных объёмах чашек и тарелок. Так и получается, что у работы как правило два автора: автор формы и автор росписи. А исполнителями декора по авторскому образцу становятся заводские мастера-живописцы. За качеством продукции внимательно следят технологи производства. Их задача — минимизировать количество брака. А видов брака бывает множество. Это и неправильный состав массы, и не точный режим обжига, и недостаточный блеск глазури и красок. Только глубокое знание химии может дать технологу инструменты для их устранения.

Сегодня мы познакомим вас с творчеством одного из ведущих художников Императорского фарфорового завода Юлией Жуковой. Возможно, вы встречали изделия с ее дизайном на полках магазинов Императорского завода, ведь она работает там с 1987 года, создавая посуду с неповторимым авторским почерком. Ее авторству принадлежат такие сервизы как: "Милый" (2000), "Тайм" (2000), бокалы "Люби меня как я тебя" (1999), «Тройка» 2013, «Гюзеллик» 2013, туалетные коробки "Алконост" (1994), "Храбрый витязь" (1994), чашки "Воскресение" (1993), "День забот" (1993), "Виноград" (1993), колокольчик "Ангел-хранитель" (2000), тарелки "Зорька", "Вечерок", "Ночка" (2001), «Угол отражения» 2000 и др. Работы этого автора признаны и в главном Петербургском музее - Эрмитаже. В постоянной коллекции музея в отделе фарфора вы можете увидеть такие произведения Юлии, как сервизы "Турецкая ночь" (1988) и "Домино" (1995).

Произведения Юлии Жуковой сдержанны и лаконичны, в них всегда можно увидеть бережно сохраненную чистоту фарфорового материала, подчеркнутую изяществом линейной графики и тонкостью цветовых отношений. По признанию самой Юлии, она не подходит к фарфору как к технологическому материалу, не воспринимает его как некую массу, а относится к нему как к белому листу. Так художник обращается к белой поверхности, которую предстоит оживить.

Юлия Жукова разрабатывает декор, как для массового производства, так и создает форму и роспись для предметов, выпускаемых в цеху высокохудожественных изделий. Созданные художником эскизы поступают в лабораторию, где работают технические дизайнеры. По их макетам методом шелкографии изготавливают специальные листы, называемые деколями. Напечатаны они при помощи надглазурных красок и переносятся на обожженную глазурованную поверхность по принципу переводной картинки. Затем

изображение закрепляют на поверхности фарфора при температуре около 850 градусов. Иногда методом деколи наносят только часть изображения, а цветовые пятна и индивидуальные элементы наносят вручную. Изображение становится более «живым» и выглядит, как сделанное непосредственно художником. Так появилась коллекция посуды на тему русского лубка, особой графики в народном стиле, широко распространенной в России в 19 веке. На авторских образцах коллекции, рисунок носит линейный характер и, если его надо выполнить вручную, в качестве основного инструмента используется перо. Разведенная на живичном скипидаре надглазурная краска набирается на инструмент и затем художник пишет пером почти также, как по бумаге. Тонкость графики и точность изобразительного



Декоративная композиция «Февраль». 2013 год. Фарфор, люстры, порошковое золото



Декоративная тарелка «Натюрморт с рыбой» 2004 год. Роспись надглазурная полихромная, позолота, цировка. Императорский фарфоровый завод

решения с обязательным сохранением живого национального колорита — отличительная черта посуды из этой серии.

В продолжение русской темы сделана коллекция тарелок «Времена года». В ней автор использует цветовую гамму с преобладанием богатых оттенков розового, фиолетового, бордового. Такой яркий и устойчивый к обжигу цвет обусловлен присутствием соединений золота в составе красителя. Эту группу красок принято называть «пурпурами», и она высоко ценится керамистами на протяжении всей истории фарфора. В тарелках «Сон», «Свирель», «Снопы», «За водой» цветовое решение строится на контрастном сочетании красного и синего цвета. Красные и оранжевые красители составляют особую категорию надглазурных красителей. Эти краски содержат ядовитые вещества: селен и кадмий. Сегодня их не принято использовать для посуды, контактирующей с пищей, однако они незаменимы для декоративной живописи по фарфору. Краски такого состава очень чувствительны к превышению температуры обжига. При «пережоге» селенит, вхо-

дящий в состав красителей, сгорает, окисляясь кислородом и вместо яркого красного цвет приобретает серовато-грязный оттенок. На заводе краски селено-кадмиевой группы обжигают не более, чем на 780 градусов. Также эти краски можно смешивать только между собой. Синий цвет в керамике — это почти всегда кобальт. Для фарфора этот краситель не заменим, так как оттеняет его белизну, делая этот материал еще прекраснее.

Юлия Жукова - мастер, склонный к поиску нетрадиционных технологических решений. Надглазурная роспись чаще всего применяется по глазурованному фарфоровому черепку. В композиции «Миро», посвященной работам знаменитого каталонского живописца, художник использует надглазурные краски в росписи по бисквиту, особому виду неглазурованного фарфора, сохраняющему после обжига матовую поверхность с легким сатиновым блеском. Благодаря присутствию в фарфоре плавня, а в краске флюса, роспись надежно припекается к черепку даже без глазури. А едва уловимая разница блеска основания и красочного слоя придает работе особую изысканность.

Отдельную категорию красителей представляют люстры и глянецольды. Глянецольд или «жидкое золото» это раствор органических соединений



Декоративная композиция «Миро». 2016 год. Фарфоровый бисквит, надглазурная роспись



Декоративная композиция  
«Другой март». 2015 год.  
Фарфоровый бисквит,  
листовая деколь



Художник Юлия Жукова  
Фото Л. Цветновой

золота. После обжига золото проявляется на поверхности глазури, становясь блестящим и похожим на металл. Фарфор, будучи несколько веков исключительно предметом роскоши требовал соответствующих красок для украшения. Золото оказалось тут как нельзя лучше. Однако современные художники, отказавшиеся от былых излишеств в пользу лаконичных решений, все же оставили в своем арсенале золотосодержащие препараты. В композиции из сосудов «Февраль» Юлия Жукова применила неожиданный прием, характерный для обливной майоликовой керамики, в отношении фарфора и глянцевого золота. Она буквально полила сосуды вязким скипидарным раствором порошкового золота, получив эффект потёчности, вызывающей ассоциации с талой водой, блестящей под лучами первого весеннего солнца. Отношения горизонтальных и вертикальных ритмов, образованных в результате применения такого приёма, стали основой решения композиции комплекта.

Также не стандартно использует Жукова технику нанесения деколей. В работе «Другой март» она применяет запечатанные краской одного цвета декольные листы, наклеивая их на фактурную поверхность сосудов. Полученное изображение абстрактно, однако напоминает зрителю талый снег, обнажившуюся из-под льда землю, первые проталины. Форма изделий намеренно не идеальна, на фарфоре мы узнаем следы от касания рук скульптора, характерные для изделий, слепленных непосредственно автором. Так предметы, изготовленные традиционными для тиража методами, подражают живой ручной лепке, которая особенно ценится дизайнерами, работающими с современными интерьерами.

Иногда актуальное художественное решение не сопряжено с новыми технологиями. Яркость образа раскрывается в выверенных композициях из простых предметов и форм. Декоративные тарелки традиционной формы любимы многими современными авторами. Серия «Натюрморты» художника Юлии Жуковой из их числа. Роспись традиционна по приему. Художник использует надглазурные краски, разведенные на живичном скипидаре с добавлением скипидарного масла, полученного путем выпаривания. Масло позволяет не только наносить краску кистью, но и распределять ее по поверхности глазури при помощи губчатого тампона, делая возможными тонкие тональные и цветовые переходы.

Так в руках настоящего художника изделия из фарфора становятся не просто посудой, а произведениями современного декоративного искусства. Отвечая однажды на вопрос журналистов, какой характер у фарфора, Юлия Жукова ответила «Он белый — как лист бумаги. Он дает свободу и организует. Он аристократичен и учит уважать себя. Он понятен и загадочен. Он воспитывает меня всю жизнь.»



Сервиз «Потешки» 1989 год. Фарфор, роспись надглазурная полихромная, позолота, цировка. Государственный Эрмитаж



Сервиз «Time». 2001 год. Фарфор, роспись надглазурная монохромная. Императорский фарфоровый завод



## D 3.1

## Рутений в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VII химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

Рутений – исключительно интересный и очень полезный металл. К сожалению, ни одно из его практических приложений не имеет настолько масштабного характера, чтобы быть запечатленным на почтовых марках. Ни на одной из более миллиона официальных марок, напечатанных за 180 лет существования филателии, не написана формула рутения или его соединений. Прямого упоминания нет. Однако, косвенные ассоциативные связи имеются.

На рисунках (1) – (4) изображены 4 марки (одна - в двухцветной серии). Три из них имеют непосредственное отношение к рутению, а одна с ним никак не связана.

## Вопросы:

Какая марка не имеет отношения к рутению?

Как связаны с рутением три остальные марки?



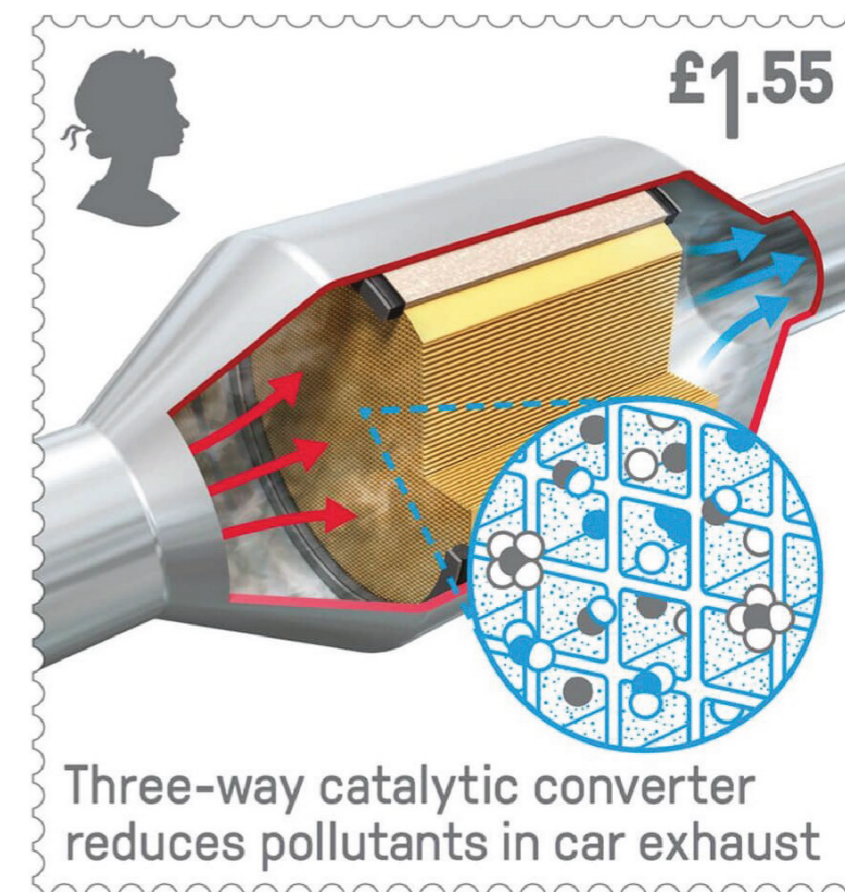
(1) СССР, 1954. 150-летие Казанского государственного университета (в то время он носил имя В.И. Ульянова-Ленина)



(2) Швеция, 1973. А. Вернер и Х. Каммерлинг-Оннес – лауреаты Нобелевских премий 1913 года.



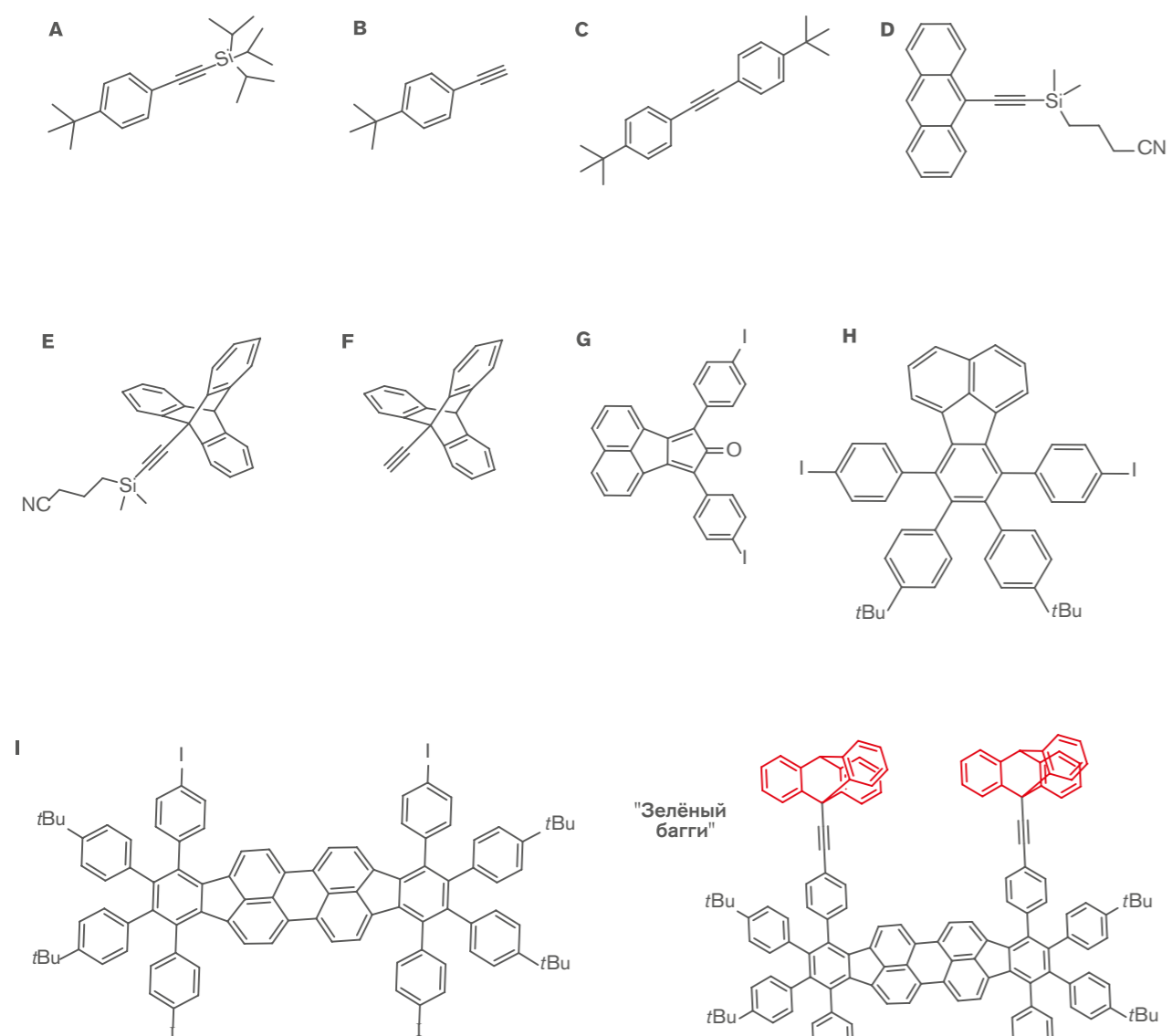
(3) Гайана, 1995. Генри Таубе (США). Марка из листа «100-летие Нобелевского фонда».



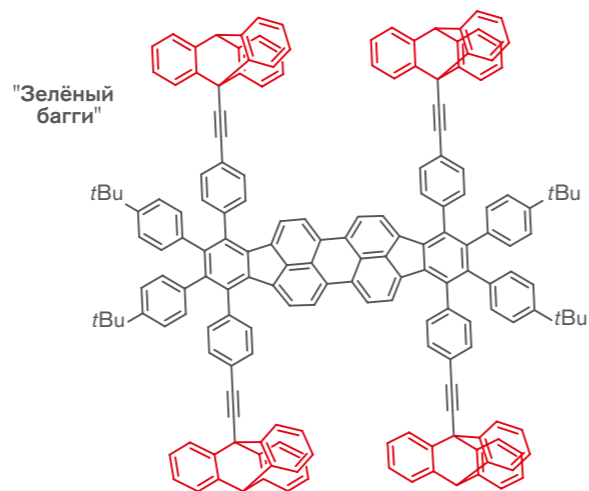
(4) Великобритания, 2019. Трехходовой конвертер. Марка из серии «Британские технологии»

## D 3.2 Ответы на задачи преподавателей

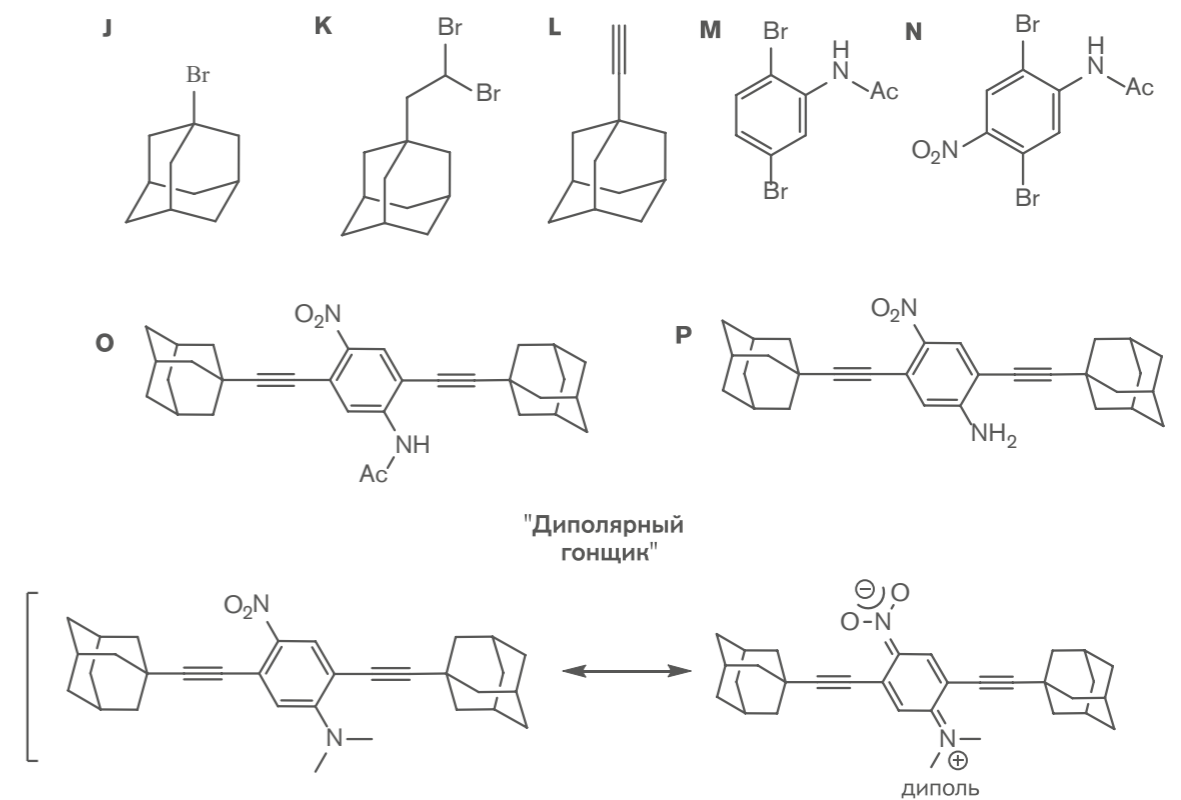
### Задача 1. 1.



2. Колёса «Зелёного багги» выделены красным цветом на рисунке.

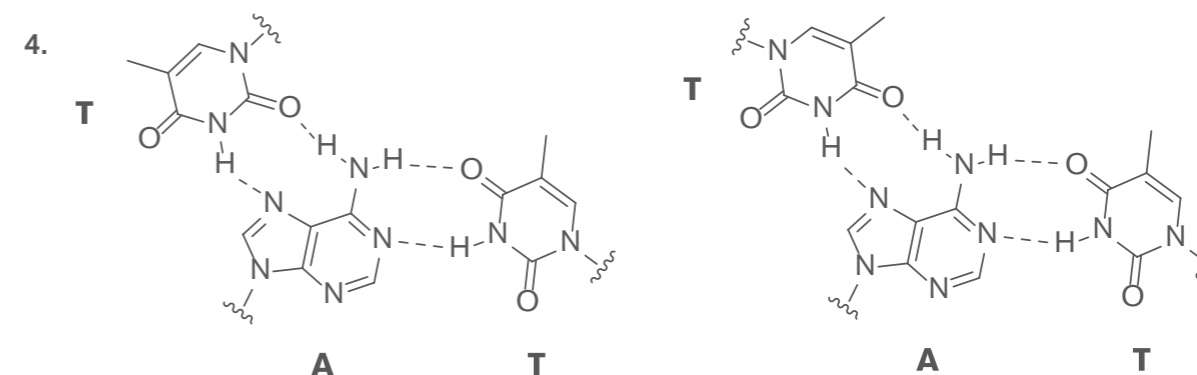


### 3-4.



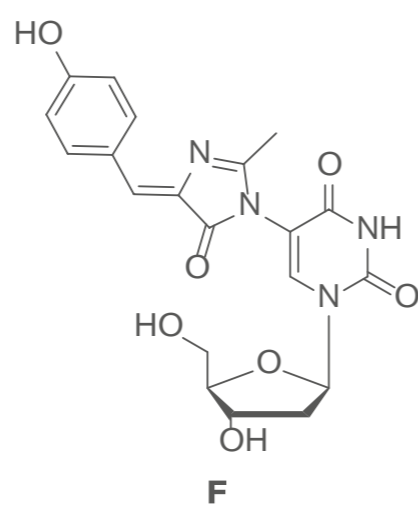
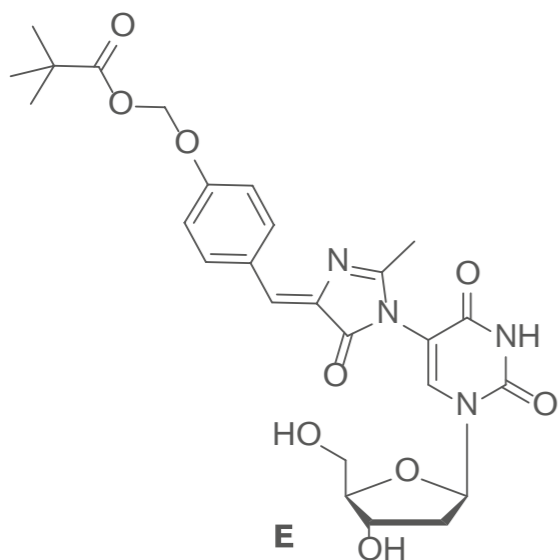
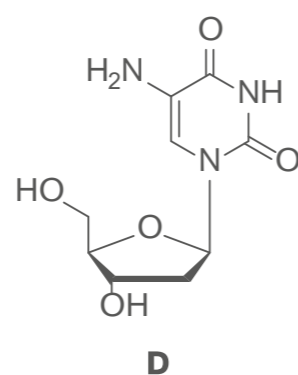
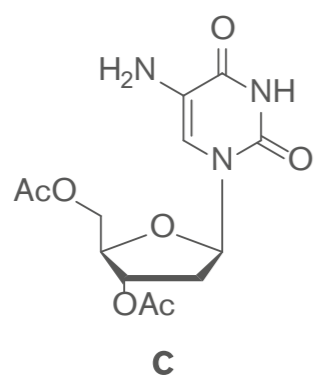
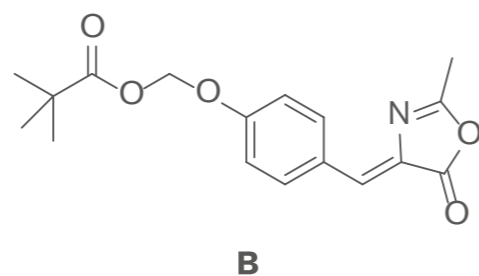
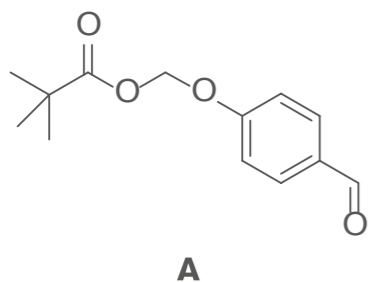
### Задача 3.

- $4^4 = 256$  олигонуклеотидов.
- A имеет 5 GC-пар и 10 AT-пар, B имеет 10 GC-пар и 5 AT-пар. Поскольку GC-пары прочнее (3 водородные связи против двух у AT-пары),  $T_B > T_A$ .
- Молекулы ДНК заряжены отрицательно, ионы магния помогают скомпенсировать заряд и преодолеть электростатическое отталкивание, тем самым способствуя формированию дуплекса.



- A – кривая плавления триплекса (плавится в два этапа, на кривой два перегиба), B – дуплекса.
- $K_{52} = 9.49 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{58} = 2.48 \cdot 10^{-6}$ .
- $\Delta H^\circ = 486$  кДж/моль,  $\Delta S^\circ = 1362$  Дж/(моль·К),  $\Delta G_{55}^\circ = 39,6$  кДж/моль.

8.

**Задача 4**1.  $d = 0.3 \text{ нм}$ 

2. Можно получить углекислый газ из соды и уксуса, и в таре насытить им аэрогель. Далее быстро, но аккуратно, перенести образец в другую герметичную тару, на дне которой находится концентрированный раствор гашеной извести. Более тяжелый углекислый газ, вымещаясь воздухом, опускается на дно и растворяется в ней. В отсутствие мешалки лучше перемешивать раствор, вращая тару. Далее полученный раствор выпаривают и массу сравнивают с эталонной, полученной при выпаривании такого же объема чистого раствора извести. В качестве эксикатора можно использовать холодильник, для большей чистоты эксперимента желательно провести цикл насыщение-вымещение минимум 5 - 10 раз.

Расчетное содержание воздуха – 99.97%. Разница вызвана тем, что нити  $\text{SiO}_2$  также пронизаны микропорами, из-за чего средняя плотность вещества  $\text{SiO}_2$  резко падает.

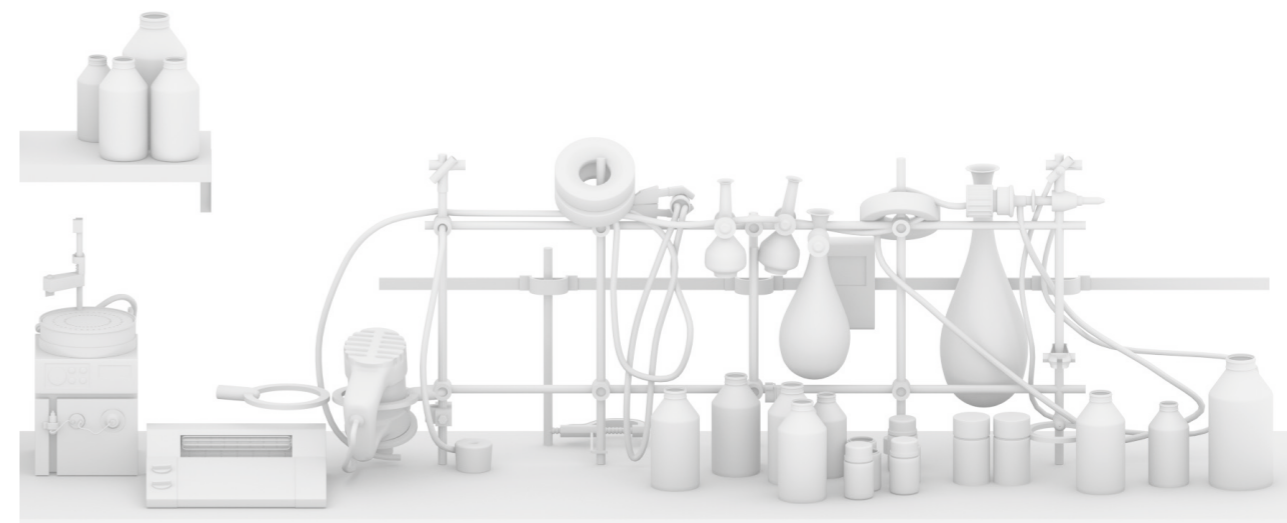
3. Открыторешетчатый фомалюм можно получить отливкой в предварительно подготовленный

каркас. Закрыторешетчатый фомалюм можно получить пропусканием газа при температуре, близкой к температуре плавления, и добавлением агента, выделяющего газ при  $660^\circ\text{C}$ . Выделяющийся газ не должен реагировать с алюминием, но соединение должно быть стабильным при комнатной температуре. Для таких целей подходят, например, гидриды металлов. Так, в производстве используют  $\text{TiH}_2$ .

4.  $f(\text{аэрографен}) = 10.5 \text{ Н}$ ,  $f(\text{He}) = 10.4 \text{ Н}$ ,  $f(\text{воздух}) = 2.8 \text{ Н}$ .

Масса среднего человека равна 70 кг, площадь судна, позволяющего ему стоять, не падая, равна около  $1 \text{ м}^2$ , а высоту стенок возьмем за 1 м. Тогда при толщине в 5 см объем фомалюма будет равен  $0.25 \text{ м}^3$ , и полная масса груза равна около 100 кг. Значит, объем аэрографена должен составлять порядка  $100 \text{ м}^3$ .

Можно окружить сферу из аэрографена сферой из пластика. В обычных условиях такая сфера не выдержала бы давления атмосферы, однако, благодаря высокой прочности, аэрографен создаст для нее опору, предотвращая коллапс структуры вовнутрь.



Ответы на домашнее задание к статье  
**Рутений в филателии**

1. Трехходовой конвертер. В нем используют платину, родий и палладий. Но не рутений.

2. (1) Первооткрыватель рутения Карл Клаус был профессором Казанского университета (в те времена университет назывался Императорским).

(2) Альфред Вернер создал теорию координационных соединений, изучая, в том числе, и комплексы рутения.

(3) Генри Таубе получил Нобелевскую премию по химии в 1983 году за «За изучение механизмов реакций с переносом электрона, особенно комплексов металлов». Он работал, в том числе, и с комплексами рутения, который, как известно, проявляет наибольшее разнообразие степеней окисления среди всех элементов.

Ответы на на расчетные вопросы к статье  
**52-я Международная химическая олимпиада**  
(дистанционный тур)

5.2.  $6.351 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $2.540 \cdot 10^{-20}$  Дж.

5.5.  $6.427 \cdot 10^{-18}$  Дж.

5.6. 1360 нм.

5.7.  $1.748 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $1.953 \cdot 10^{-19}$  Дж, 969 нм.

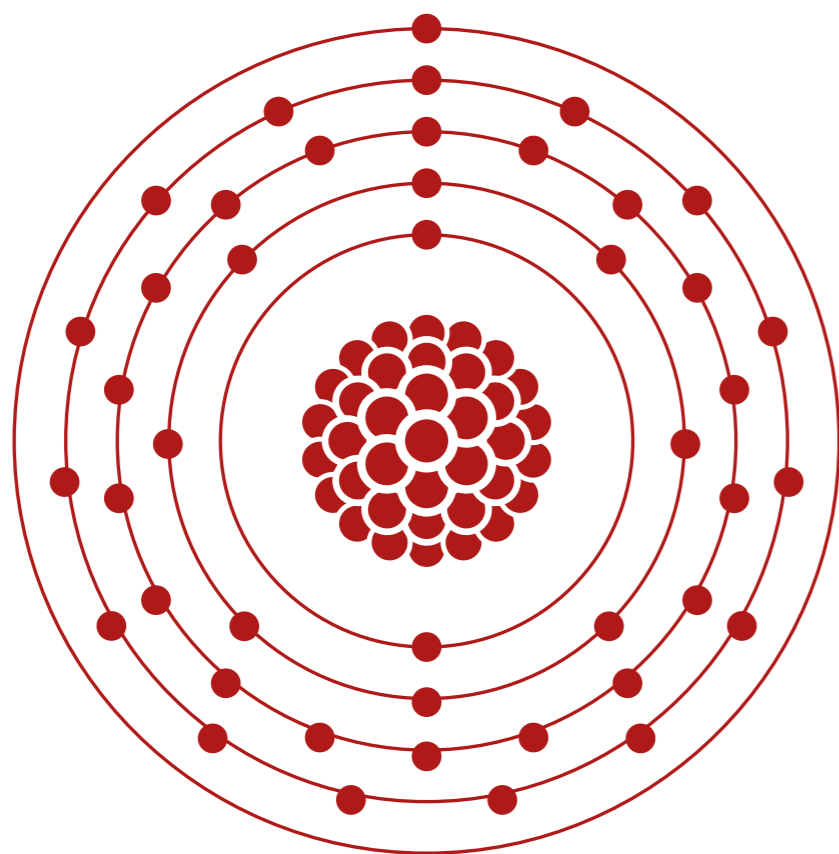
5.8. 17.82 Å.

8-4. 10.65% и 19.59%.

8-14. 286 мин<sup>-1</sup>.

8-15. Cu<sub>3</sub>Pt.

8-17. 12.97 г/см<sup>3</sup>.



# В шутку и всерьез

## Как бы вы назвали химический элемент в честь своей любимой страны?

**Никакий.** Тарасов Вадим, Мордовия

**Мордовий.** Кравченко Валерий, Вологда

**Сириусений.** Медведева Мария, Ижевск

**Родиний.** Шамонова Мария, Москва

**Русский.** Саломатин Алексей, Саловат

**Рутений.** Белокопытов Илья, Вологда

**Руссоний.** Трофимов Александр, Екатеринбург

**Булаткамилевичий.** Холманских Даниил, Калининград

**Сириусий.** Кузнецов Михаил, Армавир

**Гардарий.** Томилов Андрей, Самара

