

Образовательный центр «Сириус»

**XV Химическая
образовательная
программа**

Тема номера:

Уран

Образовательный центр «Сириус»

XV Химическая образовательная программа

1 - 24 августа 2024

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Максим Андреев

Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

Иллюстрации:

Вероника Ратникова
Денис Ратников

Фотографии:

Алёна Енченко
Вадим Ерёмин
Денис Ратников
Евгений Эргардт
Елена Власова

Авторы статей:

Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Владимир Миронов
Владимир Петров
Георгий Жомин
Дарья Карпицкая
Дмитрий Гришин
Елена Власова
Игорь Новожилов
Илья Ожималов
Максим Андреев

A0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

11 A2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 B1 Международная химическая олимпиада 2024 года – самая успешная в истории для России

21 B2 Задачи преподавателей и стажёров

25 B3 Задачи выпускников и участников химических программ

30 Теория

31 C1 Неорганическая химия урана

41 C2 Кинетика радиоактивного распада

45 C3 Основные соли

51 C4 Масс-спектрометрия: основы метода и его использование в олимпиадных задачах

62 Практикум

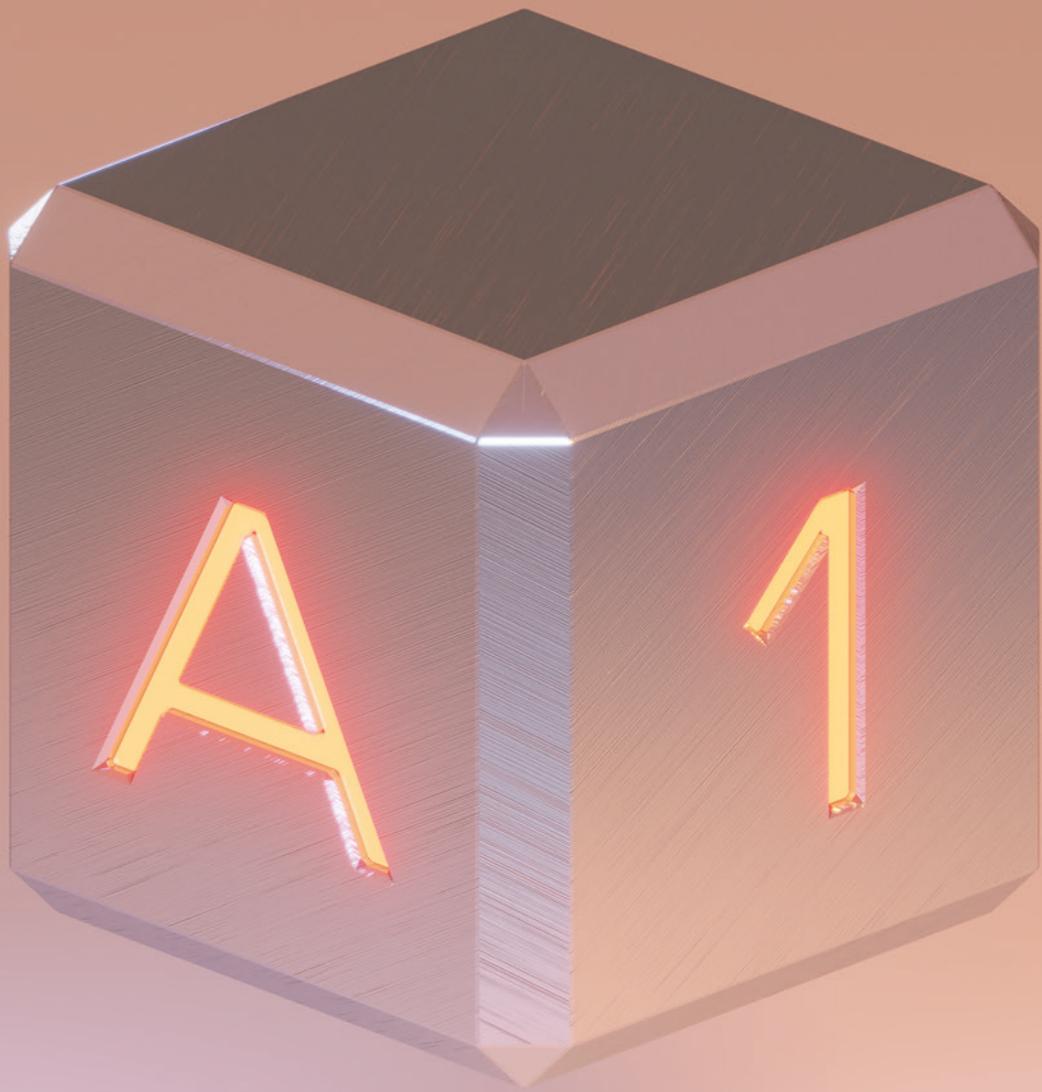
63 D1 Практикум по химии урана

70 Не только о химии

71 E1 Музей художественного стекла на Елагином острове

79 E2 Уран и атомная энергия в филателии

83 Ответы и решения



Вступительное слово

Дорогие друзья!

Вновь незаметно пролетел август и подошла к концу наша традиционная августовская Химическая программа. Уже 15-я по счету. Она во многом была традиционной, мы старались следовать нашим добрым традициям и при формировании учебных планов, и в отборе учащихся. Но, как говорил древнегреческий философ Гераклит, в одну и ту же реку нельзя войти дважды. И те из вас, кто уже в Сириусе не первый раз, наверняка с ним согласятся. Многое меняется и в Сириусе, и в программе, и в людях. Наш педагогический коллектив сформирован из числа преподавателей и аспирантов МГУ имени М.В. Ломоносова и Казанского (Приволжского) университета. Он постоянно пополняется талантливой молодежью из числа победителей Международных олимпиад. К слову сказать, в нашей программе приняли участие 6 победителей Международной химической олимпиады разных лет, причем пять из них в роли преподавателей, а шестой, Матвей Васяров, буквально за день до открытия программы вернулся из Эр-Рияда с золотой медалью и продолжил обучение.

Планируя теоретические занятия, мы отдали главную роль семинарам и тренингам как наиболее удобной форме обучения методам решения нестандартных задач. Экспериментальная часть программы была реализована на базе школы Сириуса и в лабораториях Университета, где школьники смогли реализовать себя как в области традиционных олим-

пиадных практикумов, так и при выполнении практико-ориентированных задач в области химии природных соединений, энзимологии и неорганического материаловедения.

Пятнадцатая химическая образовательная программа прошла под знаком урана, о перспективах переработки ядерного топлива рассказал наш почетный гость – вице-президент РАН, академик Степан Николаевич Калмыков. Химическому элементу урану посвящен и пятнадцатый номер нашего журнала, который вы держите в руках. Его открывает статья В.В. Еремина, посвященная 56-й Международной химической олимпиаде, проходившей в Эр-Рияде (Саудовская Аравия) с 21 по 30 июля 2024 г. Вся сборная России, вся наша четверка, добилась на ней выдающегося результата – четырех золотых медалей. И эта победа случилась во многом благодаря Сириусу, благодаря нашим Химическим программам. Мы очень гордимся этим результатом!

Сразу несколько статей в августовском журнале посвящены теме номера, а именно химическому элементу урану. В них вы прочитаете о неорганической и координационной химии урана и его соединений, узнаете новое о кинетике радиоактивного распада, а самое главное и неожиданное – станете виртуальными участниками уранового практикума, который провели для вас на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ, где имеется специальное оборудование и специальное

разрешение для работы с радиоактивными веществами. Мы глубоко признательны заведующему кафедрой радиохимии акад. С.Н. Калмыкову и доценту этой кафедры В.Г. Петрову, за содействие и помощь в проведении практикума.

Современная химия немыслима без физических методов исследования, которые постепенно прокладывают себе путь и в олимпиадные задачи. Одному из них – масс-спектрометрии – посвящена еще одна статья августовского номера. Отдельно хочется представить и статью по химии основных солей, написанную нашими казанскими коллегами, активными участниками химических образовательных программ. Отсутствие специальных обобщающих исследований создает сложности при знакомстве с этим классом соединений, некоторые представители которого настолько необычны, что не укладываются в традиционные школьные представления.

Особое место в каждом журнале занимают ставшие уже традиционными подборки задач, составленных педагогами и участниками программ. Нам было очень непросто выбрать из множества присланных вами задач те, которые попадут в журнал. Все остальные задачи

мы готовим к изданию в сборнике, ежегодно издаваемом Сириусом. И огромную помощь в этом нам оказывают стажеры, работающие на образовательной программе.

Последний раздел нашего журнала следует уже сложившейся традиции – связывать химию с окружающим миром, искать взаимосвязь науки и искусства. Статья ведущего специалиста елагиноостровского Музея художественного стекла Е.В. Власовой знакомит нас с пластическими возможностями одного из древнейших неорганических материалов и с выдающимися страницами отечественного стеклоделия. Завершает наш журнал традиционная заметка о филателии, из которой вы узнаете много интересного об удивительном химическом элементе с порядковым номером 92.

Желаем Вам новых химических знаний и успехов в олимпиадах!!!

Руководители Химической образовательной программы

А.А. Дроздов
В.В. Еремин



Наш почетный гость

Академик Степан Николаевич Калмыков

Известный ученый-радиохимик, научный руководитель Химического факультета МГУ, вице-президент РАН

Степан Николаевич в Сириусе не первый раз, он не упускает ни одной возможности пообщаться с будущими учеными, так как понимает, что будущее отечественной науки создается здесь, в Сириусе!

Ни один химик не останется равнодушным, услышав названия тяжелых химических элементов – урана и трансурановых элементов. О мирной жизни атома, о работе атомной энергетики знают многие, но теперь перед обществом стоит актуальная задача переработки и утилизации отработанного ядерного топлива. Разработанная в нашей стране уникальная технология предусматривает полное замыкание ядерного цикла, то есть многократного использования делящихся материалов. Исходный уран, поступающий в реактор, имеет низкую радиоактивность, но использованный уран – сильно радиоактивен. Отработанное топливо – это сложная многокомпонентная система, как с точки зрения

микроструктуры, так и по своему элементному составу. Оно содержит примерно одну треть всех химических элементов. В основе его переработки лежит растворение в азотной кислоте и экстракция или вытягивание полезных урана и плутония с использованием различных органических молекул. Остаток фракционируют в зависимости от периода полураспада и ядерно-физических свойств нуклидов. Важную задачу представляет разделение РЗЭ, америция(+3) и кюрия(+3). Эти элементы имеют близкие ионные радиусы. Большое значение имеет нуклид америций-241, выделение которого из ядерных отходов дает возможность его повторного использования путем введения в новое ядерное топливо. Аналогичным образом поступают и с другими долгоживущими нуклидами, выделяемыми из ТВЭЛов. Научная разработка технологии замкнутого цикла близка к завершению и с каждым годом приближается к серийному использованию в промышленности.

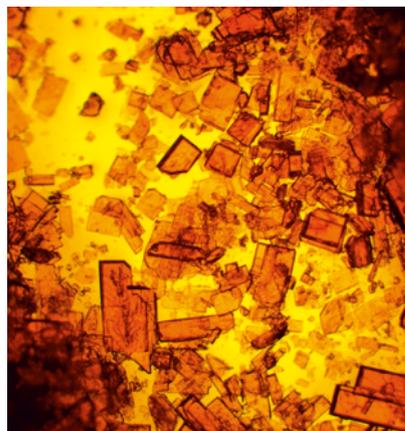
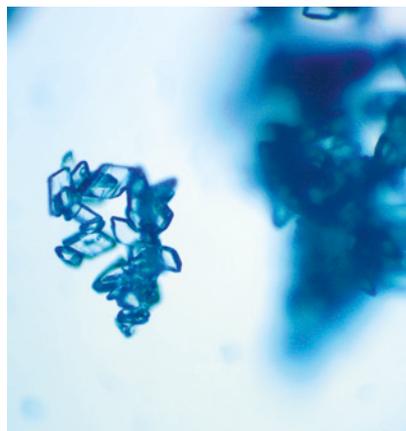




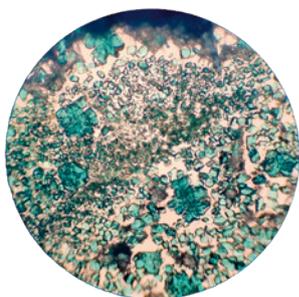
Конкурс фотографий



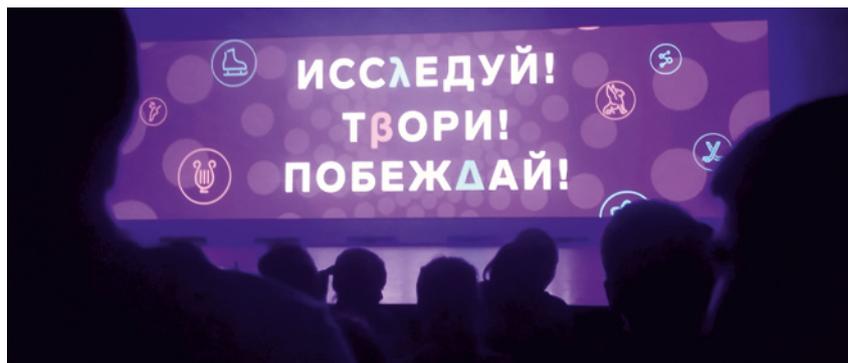
Зайцева Екатерина, Н7,
Ростов-на-дону



Кирсанов Александр, Н1 Истра



Манжосов Михаил, Н1,
Санкт-Петербург



Кудашева Елизавета, Н1, Южно-Сахалинск



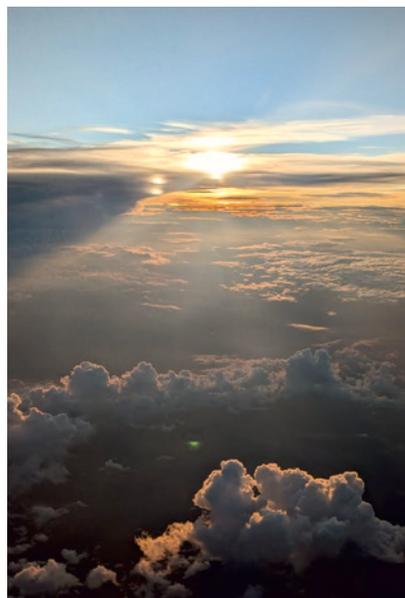
Богданова Анна, Н7, Вологда



Сафин Эдуард, Н1 Тюмень



Филин Алексей, Н 12,
Екатеринбург



Владимиров Александр,
Н7, Слободской

**Для меня Сириус - место, где сбываются
мечты**

Черникова Оксана, Обнинск

**Я узнаю новое в своем любимом
предмете и разбираюсь, почему схожие
реакции идут по-разному**

Авдонин Арсений, Сердобск





Международная химическая олимпиада 2024 года – самая успешная в истории для России

Ерёмин Вадим Владимирович

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

За два дня до начала августовской химической программы в Сириусе завершилась очередная, 56-я по счету Международная химическая олимпиада (МХО). Она проходила с 21 по 30 июля в Эр-Рияде, столице Саудовской Аравии. Июль – самое жаркое время года на Персидском полуострове, днем температура доходила до +50, однако хозяева олимпиады создали довольно комфортные условия для проживания и работы участников и их тренеров.

Школьники жили в университете Короля Сауда (основан в 1957 году), в котором есть несколько естественнонаучных отделений. Экспериментальный и теоретический туры проходили там же (рис. 1).

В олимпиаде участвовало 327 школьников из 90 стран (в 2023, соответственно, 348 и 89). Российские и белорусские школьники, как и в прошлом году, выступали в ранге



Рис. 1. Теоретический тур – все 327 участников в одном круге.



Рис. 2. Команда России после теоретического тура.
Слева направо: Матвей, Алексей, Вадим, Тимур

«индивидуальных участников». В команду России вошли ребята, которые участвовали в летних сборах и стали лучшими на отборочной олимпиаде, которая прошла в последние дни сборов и состояла из двух туров – экспериментального и теоретического.

Девиз МХО-2024 – "Build the bonds" (рис. 2).

Победителям и призерам было присуждено 36 золотых, 67 серебряных и 99 бронзовых медалей. Граница золотых медалей оказалась очень низкой, 71.95 балла из 100 – это даже ниже, чем в прошлом году. Это говорит о том, что олимпиада была очень сложной, что, конечно, на руку нашим ребятам.

Результат команды России оказался самым лучшим за всю историю ее выступлений – 4 золотые медали (рис. 3, 4) и наименьшая сумма мест (табл. 1). Также 4 золотые медали завоевала команда Китая, но у них сумма мест – меньше, поэтому в неофициальном командном зачете они первые, а мы – вторые. Полные результаты, индивидуальные и командные приведены на сайте химфака МГУ <https://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp56/welcome.html>

По содержанию МХО-2024 оказалась очень интересной. В каждом задании, и практическом, и теоретическом надо было хоть чуть-чуть, но подумать. Банального не было ничего, а одна теоретическая задача оказалась так просто шедевром. Ее сильно упростили на заседаниях международного жюри, но здесь мы ее приведем полностью, в оригинальной версии.

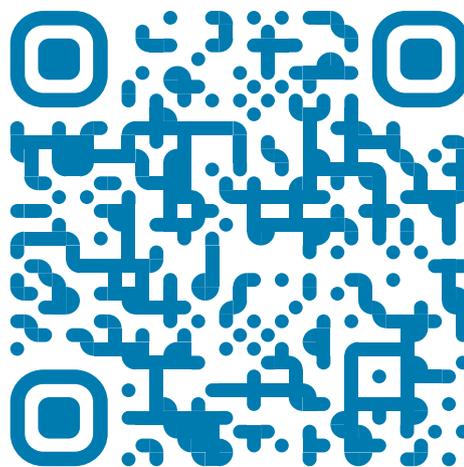


Таблица 1. Результаты команды России на МХО-2024.

Участник	Регион	Эксп. тур (макс. 40)	Теор. тур (макс. 60)	Результат (макс. 100)	Медаль	Место
Харисов Вадим	Башкортостан	32.19	55.11	87.30	Золото	4
Васяров Матвей	Москва	32.81	48.72	81.53	Золото	10
Ахмедов Тимур	Москва	30.12	51.10	81.22	Золото	11
Шарпило Алексей	Москва	28.07	52.68	80.75	Золото	13



Рис. 3. Золотые медали команды России и наши талисманы – химические галстуки

Полный комплект заданий на английском (с решениями) и русском языке доступен на сайте химфака <https://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp56/welcome.html>

Здесь мы дадим краткий обзор экспериментального и теоретического тура и приведем (в сокращенном виде) тексты двух теоретических задач.

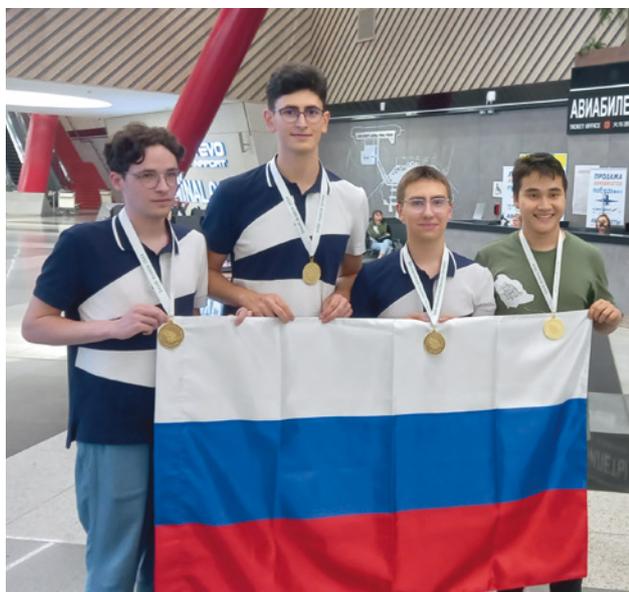


Рис. 4. Команда России в аэропорту Шереметьево. С медалями (слева направо): Алексей, Тимур, Матвей, Вадим

В экспериментальном туре было две задачи, разделенные 30-минутным интервалом. В первой задаче нужно было провести ТСХ четырех индикаторов, установить последовательность рН переходов этих индикаторов и идентифицировать растворы 8 соединений, используя различия в рН: H_3BO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, NaH_2PO_4 , NaOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, Na_3PO_4 . Во второй задаче школьникам предложили интересную разновидность титрования – на весах. Количество титруемого раствора или титранта определялось взвешиванием. Используя эту методику, школьники должны были выполнить 4 опыта: определить точную концентрацию раствора перманганата калия в разбавленном кислом растворе, определить продукт реакции между иодидом и перманганатом калия в концентрированной соляной кислоте, исследовать реакцию перманганата калия с формиатом натрия в сильнощелочном растворе и определить продукт реакции между перманганатом и иодидом калия в сильнощелочном растворе.

В теоретическом туре было 9 задач – это нормальное количество на 5 часов. Все задачи были с "изюминкой" и сочетали простые, сложные и творческие вопросы. Приведем сокращенные версии двух задач – по физической и неорганической химии.

Задача 1. Аммиак

Процесс Габера-Боша по производству аммиака из азота и водорода – один из самых важных промышленных процессов в истории. Он обычно протекает при постоянной температуре и давлении, 400°C и 100 бар, соответственно. Равновесие между реагентами и продуктом устанавливается в реакторе в присутствии катализаторов на основе Fe.

Ниже приведены стандартные термодинамические данные для N_2 , H_2 и NH_3 в газовой фазе. Примите, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

1.1. Рассчитайте степень превращения (в процентах) азота в аммиак в условиях производства из стехиометрической смеси азота и водорода.

Водород для процесса Габера-Боша получают, главным образом, путем паровой конверсии метана. Двухступенчатый процесс начинается с того, что CH_4 реагирует с парами воды с образованием H_2 и CO . На следующей стадии CO реагирует с парами воды с образованием CO_2 и дополнительного водорода.

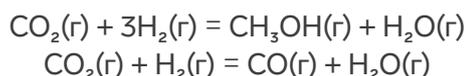
1.2. Напишите суммарное уравнение реакции для комбинированного процесса. Рассчитайте массу CO_2 , образовавшегося в результате этой реакции из 1.0 кг H_2 .

В реальности, при производстве 1.0 кг водорода паровой конверсией метана образуется 7.0 кг углекислого газа. Образующийся аммиак классифицируют в зависимости от спосо-

ба утилизации CO_2 . При получении "серого" аммиака CO_2 просто выбрасывают в атмосферу; в случае "голубого" аммиака он улавливается и хранится. "Зеленый" аммиак производится из водорода без выбросов углерода.

1.3. Рассчитайте массу углекислого газа, который необходимо уловить для производства 40000 кг "голубого" аммиака. Примите, что углекислый газ образуется только в реальном процессе паровой конверсии. Примите также, что аммиак выделяют из равновесной смеси, полученной из стехиометрической смеси азота и водорода.

Используя дешевый возобновляемый водород, собранный CO_2 можно превратить в метанол. Однако в этом методе есть параллельная реакция, в результате которой образуется $CO(g)$:



В реактор, в котором поддерживаются температура 250°C и давление 50 бар, подается смесь, содержащая $CO_2 : H_2$ в мольном соотношении 1 : 4. В условиях, когда в каждой реакции установилось равновесие, степень превращения CO_2 составляет 30%, а степень превращения H_2 равна 18.5%. Другие процессы не протекают.

1.4. Рассчитайте значения термодинамических констант равновесия (при 250°C) для каждой реакции.

Вещество	$N_{2(r)}$	$H_{2(r)}$	$NH_{3(r)}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	0	0	-45.9
S° , Дж/моль·К	191.6	130.7	192.8

В комплекте было две неорганические "угадайки", одна из которых исключительно интересна. Представляем вам этот шедевр в первоначальном виде, не испорченном подсказками.

Задача 5. Угадайка

Металлсодержащая соль **A** может быть получена посредством простой обменной реакции между имеющими характерную окраску холодными насыщенными водными растворами соединений **B** и **C**, взятыми в стехиометрическом соотношении. Раствор, содержащий 10.00 г вещества **B**, смешали с раствором, содержащим 12.86 г вещества **C**, после чего полученную смесь быстро охладили до 2°C, в результате чего получили осадок вещества **A** массой 4.90 г. Выход вещества **A** составил 32.6%.

Для установления состава вещества **A** использовали иодометрию. Точную навеску **A** поместили в колбу для титрования, добавили серную кислоту для создания кислой среды, а затем избыток KI, что привело к образованию осадка. Спустя несколько минут к раствору добавили раствор цитрата натрия до полного растворения осадка. Цитрат-ионы образуют устойчивый комплекс с ионами металла, присутствующими в реакционной смеси, обращая таким образом реакцию образования осадка. Полученную смесь оттитровали раствором тиосульфата натрия (Титрование I по реакции 1). Далее к оттитрованному раствору синего цвета добавили новую порцию серной кислоты (в значительно большем количестве, чем в первом случае) для протонирования цитрат-ионов. Это привело к повторному образованию того же осадка, что и в первом случае (реакция 2). Смесь повторно оттитровали тем же раствором тиосульфата (Титрование II по реакции 1). В среднем на титрование 100.0 мг вещества **A** расходовалось 54.12 см³ раствора тиосульфата с концентрацией $5.000 \cdot 10^{-2}$ моль/л в Титровании I и 5.41 см³ этого же раствора в Титровании II.

При нагревании водного раствора **A** наблюдается образование голубого осадка вещества **D** (реакция 3). Из жидкости, находящей над осадком **D**, можно выделить в кристаллическом виде вещество **E**. Для получения вещества **A** без примеси **E** реакцию необходимо проводить при низкой температуре.

5.1. Запишите уравнения реакций 1 и 2.

Процесс термического разложения **A** был подробно изучен методом гравиметрического анализа. При медленном нагревании чистого **A** оно взрывается уже при 75°C. При нагревании дисперсии данного вещества в оксиде алюминия разложения со взрывом можно избежать благодаря поглощению избытка теплоты оксидной матрицей. В данном случае разложение протекает в две стадии. Первая стадия (при 65°C) сопровождается уменьшением массы на 14.1% с образованием твердого остатка, содержащего два компонента (реакция 4). Компоненты данного остатка могут быть легко разделены, так как вещество **F** хорошо растворимо в воде, а вещество **G** нерастворимо. Массовое соотношение **F** : **G** составляет 1.00 : 2.97. При дальнейшем нагревании происходит разложение вещества **F**, в результате которого не остается твердого остатка (реакция 5). Таким образом, вещество **G** представляет собой конечный продукт разложения **A**. Помимо кислорода (27.0 масс. %), **G** содержит еще два элемента.

Один из двух компонентов газовой смеси, образующейся при первом разложении, может быть количественно определен путем поглощения раствором кислоты.

5.2. Установите формулы веществ **A** – **G**.

5.3. Напишите уравнения реакций 3-5.

Следующая, 57-я МХО состоится в июле 2025 г. в Дубае (ОАЭ). Наша августовская программа – первый шаг в подготовке к этой олимпиаде. Уверен, что будущие золотые медалисты сейчас здесь, в "Сириусе", среди нас. Интересно, кто?



Задачи преподавателей и стажёров

Подбор и
редактирование
задач:

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XV химической образовательной программы,
доцент МГУ, кандидат химических наук

Задача 1. Клетки из атомов

Курамшин Булат Камилевич

При взаимодействии вещества **X** ($\omega(\text{M}) = 26.67\%$), выделяющегося из водного раствора и представляющего собой нейтральный галогено-аквакомплекс, с полисульфидами натрия и триэтилфосфином в метаноле на холоду образуется соединение **Y**, содержащее только 1 тип атомов металла. При взаимодействии **Y** с 1 эквивалентом серы в толуоле образуется комплекс **Z**, в котором позиции металла уже неэквивалентны, хотя **Z** и содержит сходные с **Y** структурные фрагменты. Интересно, что в **Z**, в отличие от **Y**, содержится 2 μ 4-лиганда. Молярная масса **Z** составляет 2318.5 г/моль. **Y** и **Z** не содержат сольватных молекул.

Определите неизвестные вещества. Запишите уравнения реакций их получения, используя в реакции получения **Y** оптимальную для синтеза смесь соседних полисульфидов. Изобразите структуру **Y** и **Z**.

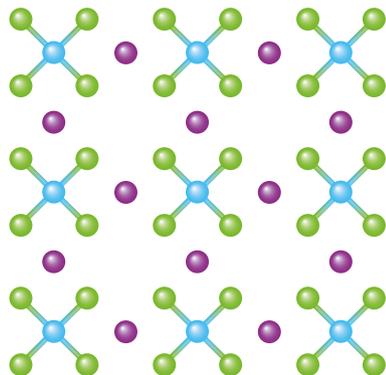
Задача 2. Птица в клетке

Мионов Владимир
Александрович

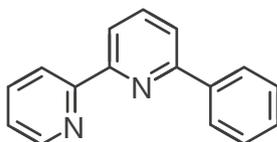
Основной формой вольфрамат-иона при $\text{pH} = 2-4$ является шестизарядный анион. Из раствора можно выделить пентагидрат вещества **A**. Массовая доля водорода в пентагидрате равна 0,61%. Структура аниона **A** принадлежит к одному из именных типов полиоскометаллатов. Изобразите структуру аниона **A**. Объясните, почему основная форма – именно шестизарядный анион.

Задача 3. Тяжёлый металл в медицине

Карпицкая Дарья Олеговна



Проекция структуры А



Структурная формула
3-фенил-2,2'-бипиридила

Известно, что вещество **B₁** является первым запатентованным противораковым препаратом, содержащим тяжёлый металл. Его получают из вещества **A** добавлением аммиака в двукратном избытке. В качестве побочного продукта в этой реакции образуется вещество **B₂**. Оно схоже по структуре с **B₁** и имеет одинаковую с ним молекулярную массу, однако уже не может применяться в медицине. Добавление избытка аммиака к веществу **A** приводит к тому, что образуется вещество **B**, которое также не нашло своего применения в медицине. Интересно, что объединение растворов **A** и **B** приводит к образованию тёмно-зелёного осадка. Впервые он был получен в начале 1830-х годов и назван в честь своего создателя Зелёной солью Магнуса. Известно, что она обладает очень высокой молекулярной массой, а катион и анион в её структуре похожи друг на друга.

Развитие химии привело к тому, что соединения этого же металла нашли новое применение в медицине – в качестве меток и внутриклеточных сенсоров. Их получают добавлением к раствору **A** в ледяной уксусной кислоте органических молекул. Например, добавление к **A** 3-фенил-2,2'-бипиридина в соотношении 1:1 и длительное нагревание приводит к тому, что раствор начинает светиться под действием ультрафиолета желто-оранжевым цветом (491-562 нм), что обусловлено образованием вещества **Г**. Аналоги **Г** могут использоваться в качестве внутриклеточных сенсоров, а также перспективны для визуализации биологических объектов.

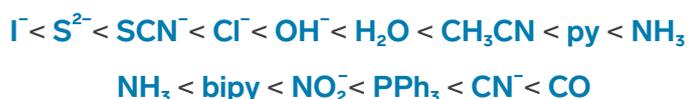
Для использования в медицине важно, чтобы цвет свечения попадал в так называемое окно прозрачности биологических тканей, которое находится, например, в красной и инфракрасной области спектра (600-900 нм). Такое свечение можно получить модификацией вещества

1. Рассчитайте молярную массу **A**, если его плотность составляет 3.38 г/см^3 , а объём элементарной ячейки составляет 0.204 нм^3 .
2. Установите химические формулы **A**, **B** и **B**, если массовые доли металла в них равны соответственно 47%, 58%, 65%. Ответ подтвердите расчётом.



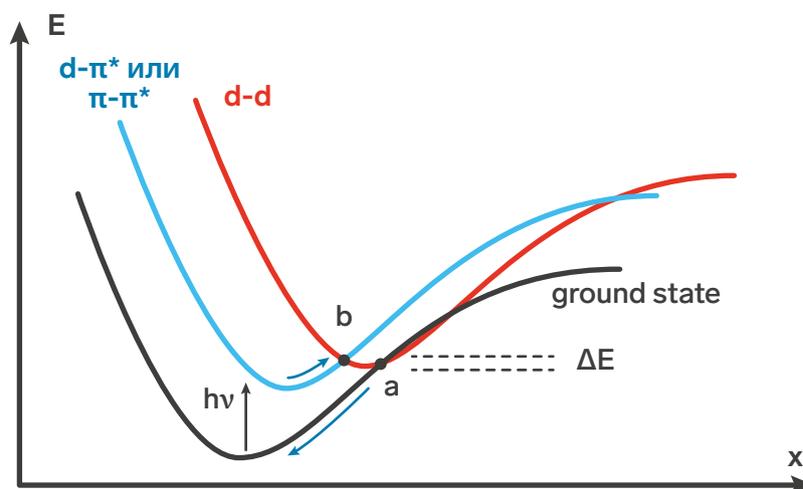
- Изобразите структурные формулы **B**₁ и **B**₂. Предположите, почему **B**₁ может использоваться в медицине, а **B**₂ – нет?
- Рассчитайте константу равновесия между веществами **B**₁ и **B**₂ при 25°C ($\Delta_f G_{298}^\circ(\mathbf{B}_1) = -208.363$ кДж/моль, $\Delta_f G_{298}^\circ(\mathbf{B}_2) = -217.986$ кДж/моль).
- Предложите кристаллическое строение зелёной соли Магнуса. Запишите уравнение реакции её получения.
- Напишите уравнение реакции образования **Г** из **А**. Как называется такое свечение, что обозначает данное понятие? Почему данный вид излучения не проявлялся для соединений **А**, **Б** и **В**?
- Предложите, как необходимо изменить **Г**, чтобы получить красное свечение. Объясните ответ.

Для справки: Если в качестве лигандов выступают сильные σ -доноры, энергия $d_{x^2-y^2}$ возрастает. Сильные π -акцепторные лиганды уменьшают электронную плотность на металлическом центре, снижая энергию заселенных d -орбиталей. Сила лигандов с точки зрения теории поля лигандов (увеличивается σ -донорная и π -акцепторная способность лиганда):



Похожие эффекты проявляются внутри органического лиганда.

Обратите внимание на расположение энергетических уровней. В местах пересечения возможны безызлучательные переходы.





Задачи выпускников и участников химических программ

Подбор и
редактирование
задач:

Жомин Георгий Михайлович

студент ФНМ МГУ, учитель химии АНО ОШ ЦПМ,
преподаватель XV химической образовательной программы

Задача 1. Доставайте ваши калькуляторы

Руренко Владимир

*Если ты считать не будешь, скоро математику забудешь
Мудрость*

Металл **X** образует ряд стехиометрических веществ, содержащих кислород. Информация о его массовой доле в них представлена в таблице:

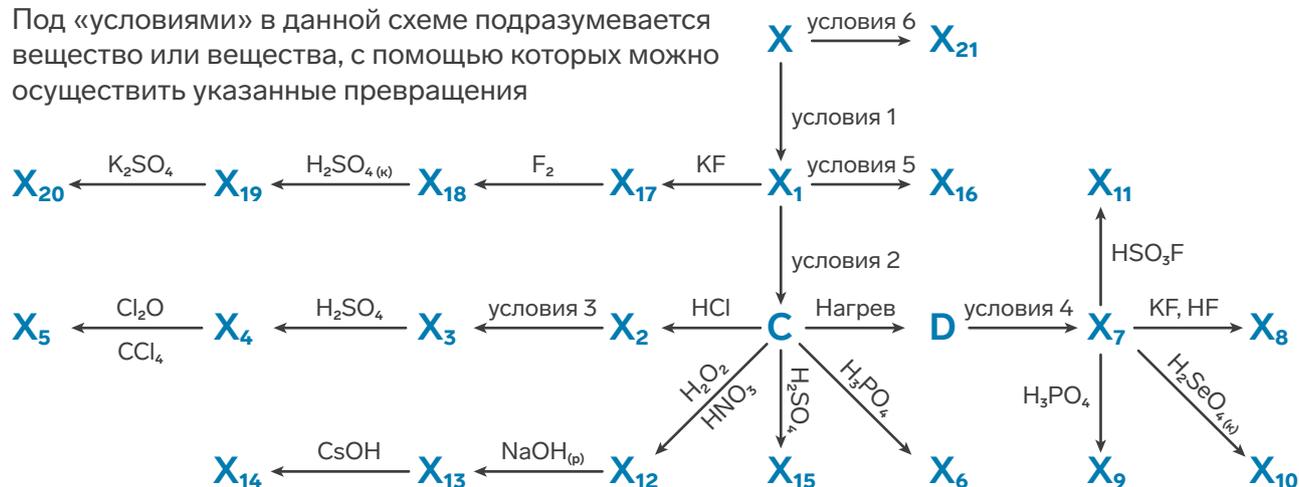
Вещество	A	B	C	D	E	F
$\omega(\text{O}), \%$	9.869	10.904	13.389	9.343	7.175	10.390

Указание: при расчётах используйте атомные массы, округленные до целых

1. Определите металл **X** и вещества **A-F**

Ниже представлены некоторые превращения **X** и его соединений:

Под «условиями» в данной схеме подразумевается вещество или вещества, с помощью которых можно осуществить указанные превращения



Дополнительная информация:

- X_5 имеет такую же степень окисления, что и X_4 . X_4 представляет собой жёлтую маслянистую жидкость
- X_1 образуется в качестве продукта при реакции D в X_7
- При разложении X_{16} потеря массы составляет 28.866 %
- X_{21} содержит в своём составе помимо X ещё два элемента (массовая доля самого лёгкого из них составляет 6.192 %)
- Массовая доля X в X_6 составляет 54.331 %, в X_{14} – 38.262 %, в X_{19} – 51.880 %, в X_{20} – 36.126 %
- Соединения X_{10} и X_{11} – координационные. Они содержат в своём составе схожие комплексные анионы
- Соединение X_8 содержит в своём составе два вида анионов в соотношении 1:1, массовая доля калия в этом веществе составляет 24.528 %

2. Определите условия 1-6

3. Определите вещества X_1 - X_{21}

4. Укажите, какие ионы входят в состав X_8

5. Какое применение находит вещество X_{16}

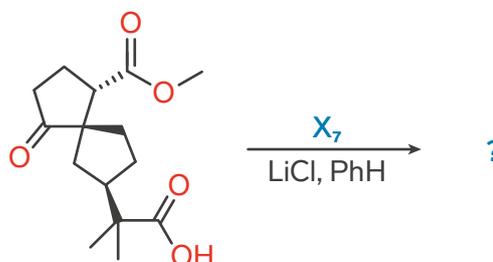
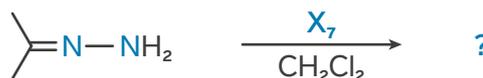
Некоторые из приведённых выше соединений металла X можно использовать в так называемых концентрационных источниках тока. Ниже показана схема одного из них:



6. Рассчитайте ЭДС данного концентрационного элемента, если $pK_s(X_2) = 4.77$, $pK_s(X_{15}) = 7.77$ (гидролизом X^{2+} пренебрегите)

7. Столько таких источников тока понадобится подключить к цепи постоянного тока, которая в качестве полезной нагрузки содержит два прибора (соединены параллельно) с сопротивлениями 0.56 Ом и 0.78 Ом, чтобы сила тока в ней была равна 0,56 А?

Вещество X_7 применяется в органическом синтезе для разных целей. Ниже приведены примеры:



Изобразите структурные формулы органических продуктов данных реакций (известно, что массовая доля азота в продукте первой реакции составляет 34.437 %), а также приведите название второй реакции

Задача 2. Новые соединения урана

Эфендиев Расул

UL_4 - одно из наиболее летучих соединений урана ($L = BH_4^-$), изучением свойств которого долгое время занимались исследователи 20 века: в твердой фазе у него КЧ 14, однако при стоянии он легко сублимируется и переходит в газовую фазу, где имеет КЧ 12.

1. Предложите или опишите структуры UL_4 , если известно, что КЧ 14 достигается за счёт полимеризации.
2. Как можно модифицировать L , чтобы повысить летучесть UL_4 ?

Газовой электронной дифракцией были получены длины 4 связей (в пм).

3. Заполните таблицу ниже (учтите, что есть слабая связь U-B) связями, которым соответствуют указанные расстояния.

251.2	231.5	131.6	117.8

Довольно неожиданной стала реакция $U[N(CH_2CH_2NSiMe_2Bu)_3]I$ с K в толуоле, ведущая к **A** ($\omega(K) = 4.648\%$, дополнительный цикл в анионе). $Li_2[(t-BuNSiMe_2)_2O]$ при взаимодействии с UCl_4 дает димерный **B**. Относительно стабильный азотсодержащий циклический карбен **Z** в реакции с $U(N(SiMe_3)_2)_3$ дает **C** ($\omega(U) = 28.266\%$). UO_2Cl_2 с 2 эквивалентами другого стабильного карбена **W** (схожее строение с **Z** – различие только в заместителях при **N**) дает **D** ($\omega(U) = 23.682\%$). Sr^*_3U , где Sr^* = не полностью замещенный циклопентадиенил, при низких температурах реагирует с CO , давая **E** ($\omega(C) = 53.418\%$).

Термолиз $(C_5H_4SiMe_3)_3UOH$ ведет к циклическому **F**. Sr_3U медленно окисляется кислородом воздуха, образуя **G** ($\omega(O) = 1.587\%$). К удивлению исследователей, в аналогичной реакции Sr^*_3U , где Sr^* -стерически нагруженный циклопентадиенил, дает **H**, в котором у каждого U на 1 соседа меньше, чем в **G** (каждый циклопентадиенил считается как 1 сосед). Необычным стал и термолиз $(C_5Me_5)_2U(NR)_2$, ведущий к **I** (состав не меняется, но образуется новый цикл). UCl_4 взаимодействует с циклогептатриеном в присутствии **K** и 18-crown-6, образуется **J**. $(C_5Me_5)_3U$ и COT (циклооктатетраен) реагируют в соотношении 2:3, давая **K**.

4. Определите вещества **A-K**, для веществ **A-E**, **I** и **K** приведите структурные формулы.

Сириус - это моя жизнь

Семенов Герман, Уфа

Интереснее химии может быть только химия в квадрате

Авдонин Арсений, Сердобск





Неорганическая химия урана

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XV химической образовательной программы,
доцент МГУ, кандидат химических наук

Андреев Максим Николаевич

член ЦПМК ВСОШ по химии, инженер химического факультета МГУ,
учитель химии АНО ОШ ЦПМ, кандидат химических наук

Уран встречается в природе в виде различных минералов, представляющих собой его оксиды (например, U₃O₈), соли уранила или уранаты,

зачастую сложного состава (рис. 1, 2, 3). Их легко отличить по желтому цвету.



Рис. 1. Минералы урана – карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, уранофан $Ca(UO_2)_2SiO_3(OH)_2 \cdot 5H_2O$



Рис. 2. Отенит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (желтые кристаллы) с примесью торбернита $Cu[UO_2]_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (зеленые кристаллы) при дневном свете и УФ-облучении



Рис. 3. Торбернит $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – двойной фосфат меди(+2) и уранила

Урановую руду обогащают, а затем перерабатывают, выделяя из нее тетрафторид урана, который восстанавливают магнием до металла (рис. 5).

Химический элемент уран имеет несколько изотопов. Природный уран содержит три изотопа: 99,27 % U-238, 0,72 % U-235 и 0,0055 % U-234. Цепную ядерную реакцию поддерживает изотоп U-235 и получаемый

искусственно при радиоактивном распаде нептуния и плутония изотоп U-233. Уран, в изотопном составе которого доля этих двух изотопов не превышает 0,3 %, называют обедненным.

Основное применение урана – производство ядерного топлива для АЭС. С этой целью используют не только металлический уран, но и его соединения – карбиды, нитриды, оксиды. Для нужд атомной энергетики уран обогащают – увеличивают содержание в нем нуклида U-235 до уровня, используемого в большинстве реакторов. Для этого уран переводят в гексафторид UF_6 , который подвергают газовой диффузии через пористые мембраны-фильтры. Обедненный уран используется при изготовлении противорадиационных экранов медицинской радиотерапевтической аппаратуры. Уран поглощает гамма-лучи в пять раз лучше свинца, что позволяет существенно снизить толщину защитных экранов и уменьшить объём контейнеров для транспортировки радионуклидов.



Рис. 4. Слиток урана

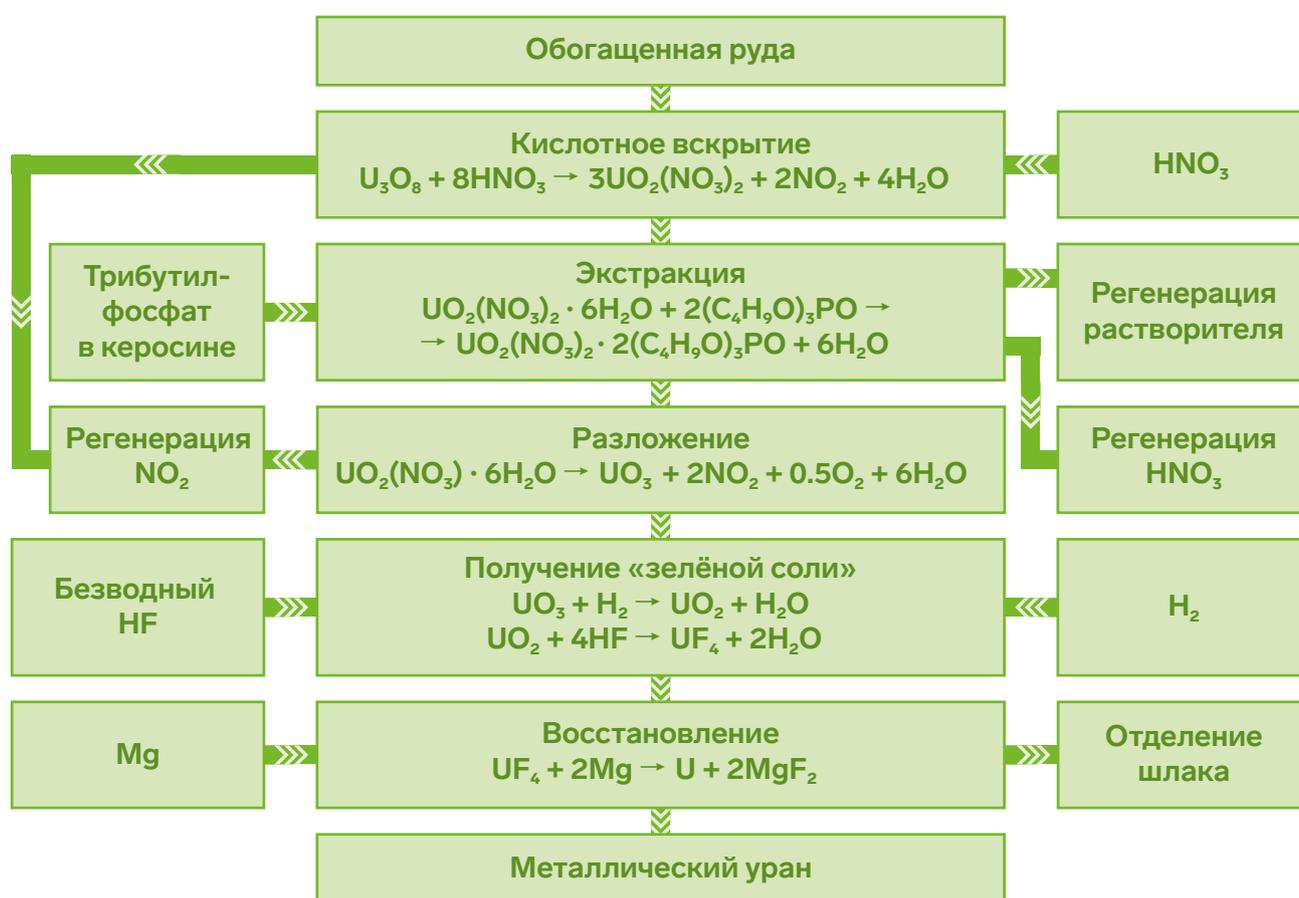
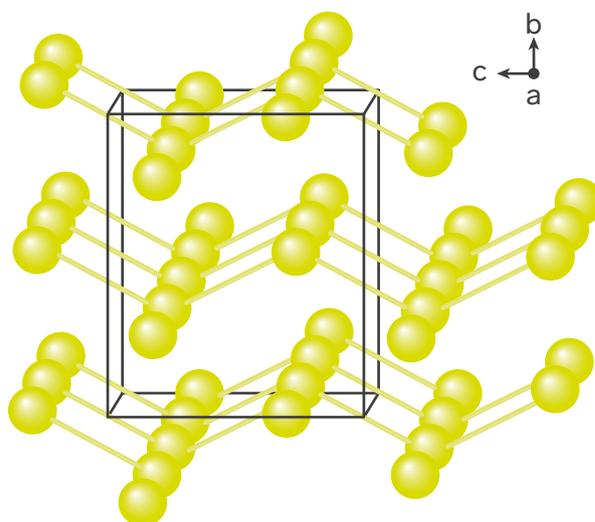


Рис. 5. Технологический процесс производства урана

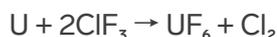
В виде простого вещества уран – это серебристо-белый металл, внешне похожий на сталь, но в отличие от нее, не имеющий ферромагнитных свойств (рис. 4).

Он, хотя и относится к тугоплавким металлам, плавится лишь при 1134,8°С – существенно ниже, чем железо и тем более вольфрам. В то же время он один из самых плотных металлов, уступая в этом отношении только некоторым платиноидам, а также нептунью и плутонию. Металлический уран имеет три полиморфные модификации, из которых при комнатной температуре устойчива орторомбическая α -фаза. Она состоит из гофрированных слоев атомов, которые тесно связаны внутри слоя (U–U 2,80 Å), а связи между атомами соседних слоев (3,26 Å) намного слабее (рис. 6).

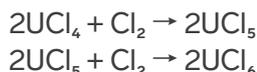
Рис. 6. Структура α -урана

Такое расположение сильно анизотропно и напоминает слоистую структуру мышьяка, сурьмы и висмута. Некоторые физические свойства α -фазы являются отражением ее структуры, например, сильно анизотропный коэффициент теплового расширения. Вследствие уникальной структуры α -урана образование твердых растворов с металлами обычных структурных типов ограничено.

Уран проявляет высокую химическую активность. Мелкий порошок урана пирофорен, на воздухе он воспламеняется, превращаясь в смешанный оксид U_3O_8 . Реакция со фтором приводит к высшему фториду UF_6 , который используют для разделения изотопов. Он представляет собой летучие (тем. пл. $56,5^\circ C$) белые кристаллы молекулярного строения, разлагающиеся водой. Для его получения используют трифторид хлора:



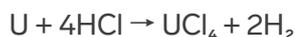
Хлор, бром и иод при действии на уран переходят в тетрагалогениды UX_4 . Однако в узком температурном диапазоне (примерно при $300 - 350^\circ C$) тетрахлорид способен вступать в дальнейшую реакцию с хлором, последовательно образуя пентахлорид и гексахлорид:



Другим способом получения гексахлорида служит хлорирование высшего оксида



Уран энергично реагирует с соляной кислотой



При этом часто наблюдается образование некоторого количества черного осадка, предположительно, гидрида урана. Другие

неокисляющие кислоты, такие как серная, фосфорная и плавиковая, реагируют с ураном гораздо медленнее, тогда как азотная кислота растворяет слитки урана с умеренной скоростью



С мелкодисперсным ураном растворение в азотной кислоте может закончиться взрывом. Металлический уран инертен к щелочам, однако при добавлении окислителей, таких как перекись, реакция протекает с образованием пероксоуратов(+6).

При взаимодействии урана с водородом при небольшом нагревании образуется мелкий темно-серый порошок гидрида UH_3 , который при сильном нагревании разлагается, вновь превращаясь в уран. Гидрид урана реакционноспособен, и во многих отношениях его реакции напоминают реакции мелкодисперсного металлического урана. Он самопроизвольно воспламеняется на воздухе, но постепенное окисление при низком давлении кислорода при комнатной температуре приводит к образованию защитной поверхностной пленки оксида, которая предотвращает его воспламенение.

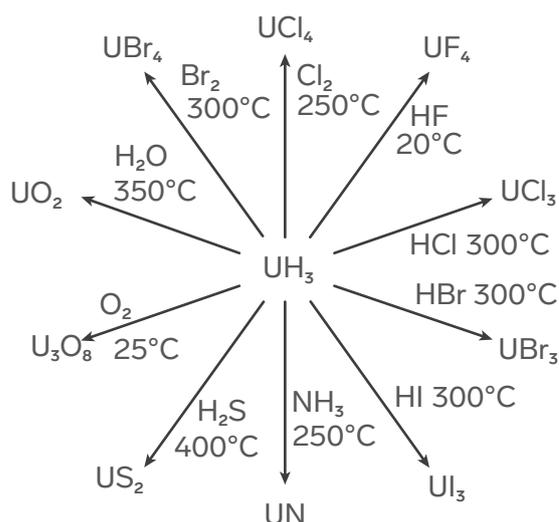


Рис. 7. Реакционная способность гидрида урана

Таб. 1. Состав газовой смеси выделяемой при гидролизе карбидов урана

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
UC	8.9	79.7	0.8	3.1		1.2		4.2	0.5			1.6
UC ₂	14.1	17.3	5.3	39.4	0.4	2.0	1.5	9.5	5.9	2.0	2.6	

Гидрид урана используется в качестве исходного материала во многих реакциях, включая получение мелкодисперсного металлического урана. Граммовые количества UH₃ медленно реагируют с водой, но более крупные количества при попадании в воду реагируют со взрывом. UH₃ (рис. 7) медленно реагирует с растворами неокисляющих кислот, таких как HCl и слабых кислот, таких как CH₃COOH, но бурно с HNO₃. Он нестабилен в растворах щелочей, восстанавливает водные растворы AgNO₃ и HgCl₂.

Карбиды урана UC и UC₂ получают добавлением порошка графита к расплавленному урану или воздействием на порошок металла оксидом углерода(+2) при высоких температурах. Взаимодействием эквимольных количеств этих двух фаз при температуре ниже 1800 °C получают карбид U₂C₃. Гидролиз этих веществ приводит к сложным газовым смесям, состоящим из водорода, метана, этана, а также некоторого количества других алканов и алкенов, причем соотношение продуктов гидролиза изменяется в зависимости от температуры. Состав газовой смеси, полученной при комнатной температуре (в объемных процентах) приведен в таблице 1.

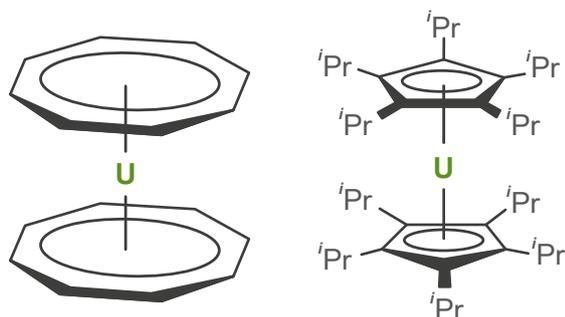
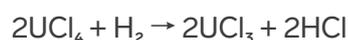


Рис. 8. Ураноцены

Подобно d-переходным металлам, уран образует соединения в различных степенях окисления от +2 до +6. Соединения урана(+2) неустойчивы и в водных растворах неизвестны. Данная степень окисления может быть стабилизирована в металлоценах за счет π-дативного связывания (рис. 8)

Наиболее известные соединения урана(+3) – его галогениды, например, зеленый, очень хорошо растворимый в воде трихлорид UCl₃, получаемый нагреванием тетрахлорида урана с порошком урана или восстановлением тетрахлорида водородом



В твердом хлориде урана (+3) каждый атом урана окружен девятью атомами хлора, находящимися в вершинах трехшапочной тригональной призмы (рис. 9). Такое же строение имеют и многие другие тригалогениды актиноидов.

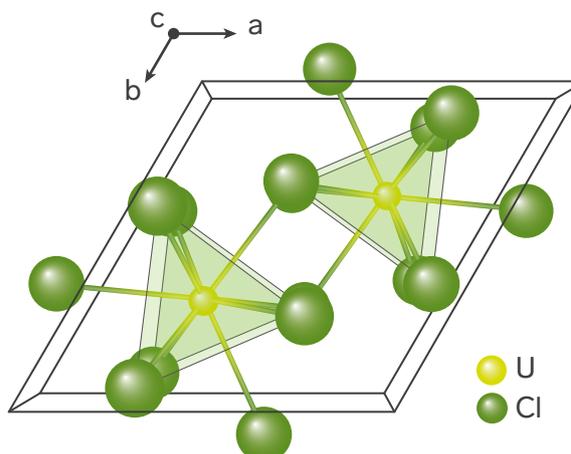
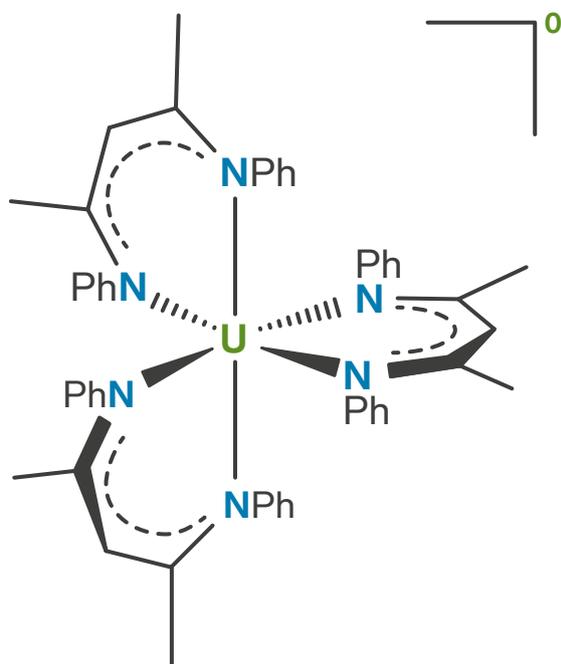
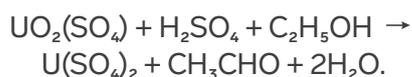


Рис. 9. Структура трихлорида урана

Водные растворы трихлорида урана устойчивы только в присутствии концентрированной соляной кислоты за счет образования комплексов, а в её отсутствии их окраска становится красно-фиолетовой вследствие вхождения в координационную сферу урана молекул воды. Это приводит к электронному переносу, в результате которого уран окисляется до степени окисления +4, и происходит выделение водорода. Если бы аква-ионы урана(+3) по какой-то причине оказались устойчивы к электронному переносу, то напоминали бы соединения трехвалентных лантаноидов и актиния. Оксид, гидроксид и соли кислородсодержащих кислот урана(+3) неизвестны. Взаимодействие $U\text{I}_3(\text{THF})_4$ с β -дикетиминатом $\text{K}[\text{MenacnacPh}]$, где $\text{MenacnacPh}^- = \{\text{PhNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-\}$ приводит к образованию имеющего зеленый цвет октаэдрического комплекса $[\text{U}(\text{MenacnacPh})_3]$



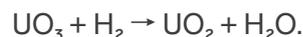
Соли урана(+4) образуются при восстановлении солей уранила водородом в момент выделения или этанолом при фотохимической активации:



Из водного раствора сульфат выделяется в виде зеленого кристаллогидрата $\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, в котором атом урана имеет КЧ = 8, будучи окруженным двумя бидентатными сульфатными группировками и четырьмя молекулами воды. При действии на раствор сульфата урана(+4) фторид ионами выпадает зеленый осадок UF_4 , используемый для промышленного получения урана металлотермией (рис. 10)

При осаждении «зеленой соли» следует иметь в виду, что она растворима в избытке фторида аммония с образованием фторидных комплексов $(\text{NH}_4)_4[\text{UF}_8]$. Соли урана(+4) обладают восстановительными свойствами и легко окисляются до солей уранила. Водный раствор аммиака осаждает из растворов солей урана(+4) гидроксид $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который переводят в другие соли урана(+4), например, в оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В сильнощелочной среде восстановительные свойства урана(+4) настолько возрастают, что он переходит в уранаты(+6), вытесняя водород из воды. Гидрокомплексы урана(+4) неизвестны. При спекании UO_2 с Na_2O получена метастабильная фаза Na_4UO_4 , которая при температуре выше 575°C теряет натрий, постепенно переходя в уранат(+5) Na_3UO_4 . Более устойчивы уранаты(+4) двухзарядных металлов со структурой перовскита (CaUO_3).

Оксид урана (+4) UO_2 – это черный порошок со структурой флюорита и свойствами полупроводника, образующийся при восстановлении высшего оксида водородом при 700°C



На воздухе он окисляется в смешанный оксид U_3O_8 , встречающийся в природе в виде минерала уранинита (содержится в урановой смоляной руде – урановой смолке). Это вещество состоит из слоев, соединенных кислородными мостиками,



Рис. 10. Тетрахлорид (слева) и тетрафторид (справа) урана

причем в каждом слое присутствуют атомы урана в различном координационном окружении. Ранее было принято считать U_3O_8 смешанным оксидом урана(+4) и урана(+6), однако недавние исследования показывают, что его надо рассматривать как смешанный оксид урана(+5) и урана(+6), содержащий U(+5) в пентагональной бипирамидальной координации, а U(+6) в октаэдрической. Тем не менее, при действии кислот-неокислителей, это вещество образует смесь солей урана(+4) и солей уранила:



Такое поведение не противоречит предположению, что в этом веществе исходно содержался уран(+5), так как эта степень окисления у урана неустойчива к диспропорционированию. Ионы UO_2^+ , по-видимому, напоминающие по строению катионы уранила, зафиксированы в низких концентрациях при восстановлении солей уранила амальгамой цинка. Известен оксид U_2O_5 , который содержит исключительно U(+5) в искаженных октаэдрических и пентагональных бипирамидальных позициях. Уранаты(+5), например, $CrUO_4$, полученный спеканием нитрата хрома

и нитрата уранила, построены из конденсированных октаэдров $[UO_6]$.

Соединения урана(+6) устойчивы и подробно изучены. Они могут быть получены из водных растворов как простой кристаллизацией, так и используя гидротермальный синтез. В кислой среде в водном растворе присутствуют катионы уранила $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, в которых два атома кислорода находятся в транс-положении друг к другу и соединены с атомом урана двойными связями (рис. 11).

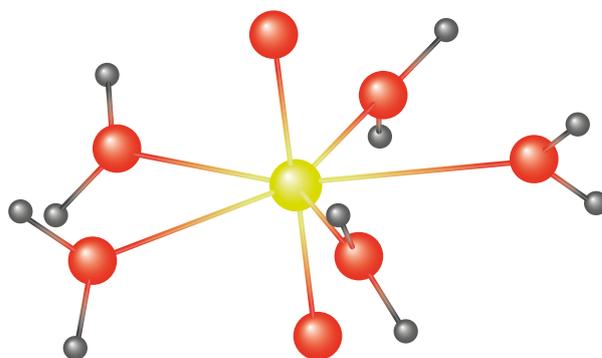


Рис. 11. Ион уранила $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$

Ионы уранила в водных растворах гидролизуются. Гидролиз сопровождается поликонденсацией с образованием частиц, в которых три уранильные группировки связаны мостиковыми OH-группами и центральным атомом кислорода (рис. 12):

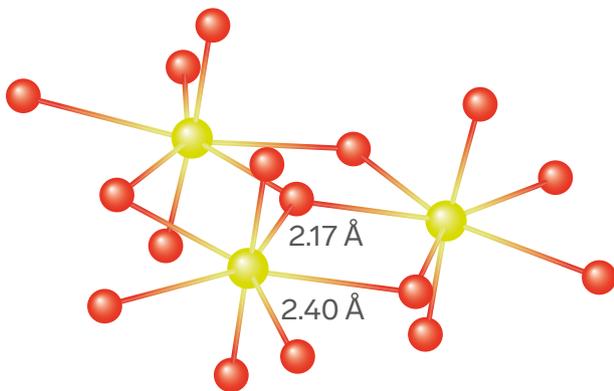


Рис. 12. Ион $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3]^+$

При действии водного раствора аммиака или другого источника ионов гидроксила выпадает бледно-желтый осадок гидрата $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис. 13).

Он имеет слоистую структуру, состоящую из слоев $(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6$, между которыми находятся молекулы воды. В межслоевом пространстве могут оказаться и молекулы

аммиака, чем объясняется ранее бытовавшее представление, что данное вещество якобы представляет собой диуранат аммония (коммерчески доступный препарат до сих пор носит такое условное название). Каждый атом урана находится в центре пентагональной бипирамиды из семи атомов кислорода. Аккуратная дегидратация этого вещества приводит к образованию желтого порошка высшего оксида UO_3 . Это вещество образует несколько полиморфных модификаций, самая известная из которых содержит два типа атомов урана, оба из которых находятся в искаженных октаэдрах $[\text{UO}_6]$. Один атом урана имеет в качестве соседей два более близких и четыре более далеких атома кислорода, тогда как другой имеет четыре близких и два более далеких атома кислорода. При нагревании высший оксид урана разлагается, на конечной стадии превращаясь в UO_2 . Это сопровождается изменением окраски с бледно-желтой до серо-черной.

Самая важная соль уранила – это уранилнитрат. Он представляет собой желтые флюоресцирующие кристаллы, хорошо растворимые в воде (рис. 14).

Растворим он и в трибутилфосфате, что позволяет извлекать уран из азотнокислого раствора азотной кислоты в виде аддукта

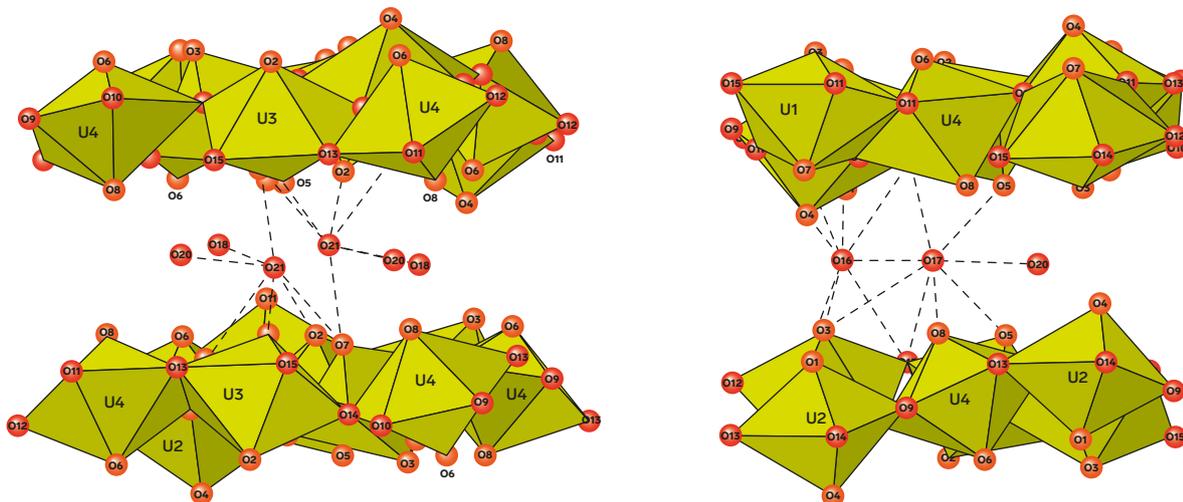


Рис. 13. Строение $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$

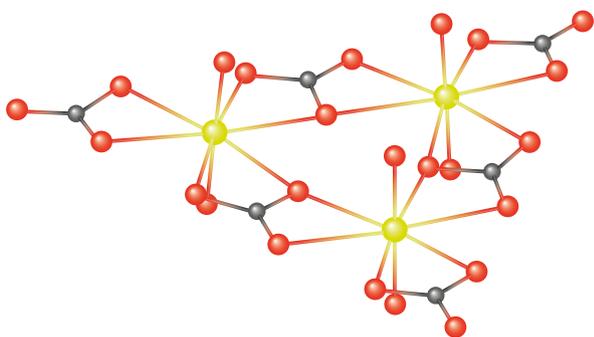


Рис. 14. Кристаллы уранилнитрата

Рис. 15. Карбонат уранила UO₂CO₃

UO₂(NO₃)₂(OP(OBu)₃)₂. В азотнокислой среде присутствуют ионы уранилтринитрата [UO₂(NO₃)₃]⁻, которые могут быть выделены в виде солей щелочных металлов, например, K[UO₂(NO₃)₃]. При действии на водный раствор уранилнитрата фосфата, сульфида, оксалата и других ионов удается осадить нерастворимые в воде соли уранила, например, оксалат UO₂C₂O₄·3H₂O. Все они представляют собой бледно-желтые осадки. Карбонат уранила UO₂CO₃ (минерал резерфордин, рис. 15) в избытке карбонат-ионов легко образует карбонатные комплексы, например, [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ или полиядерные [(UO₂)₃(CO₃)₆]⁶⁻ (рис. 16)

При растворении оксида урана(+6) в щелочах образуются уранаты:

Рис. 16. Структура [(UO₂)₃(CO₃)₆]⁶⁻

Известны уранаты и другого состава, например, Na₄UO₅, Li₂U₆O₁₉, MgU₃O₁₀, Ba₃UO₆ (рис. 17). Уранаты двухзарядных катионов нерастворимы в воде.

Однако, в отличие от хрома в хроматах, уран в уранатах всегда находится в центре искаженного октаэдра, что обуславливает конденсацию группировок [UO₆] в цепи или в слои: которые, например, присутствуют в так называемых диуранатах, например, Mg₂U₂O₇. Все октаэдры [UO₆] сплюснены, так как содержат уранильную группу и мостиковые кислороды.

Химия урана многогранна, ей посвящено несколько монографий, написано множество публикаций. Российские ученые вносят существенный вклад в ее развитие.



Рис. 17. Различные уранаты



Кинетика радиоактивного распада

Жомин Георгий Михайлович

студент ФНМ МГУ, учитель химии АНО ОШ ЦПМ,
преподаватель XV химической образовательной программы

Наиболее распространёнными изотопами урана являются уран-238 (99.2742 % в природном уране) и уран-235 (0.7204 % в природном уране). Интересно, что оба изотопа являются родоначальниками радиоактивных рядов – ряда радия и ряда актиния соответственно. (рис. 1)

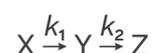
Напомним, что радиоактивным рядом называется группа изотопов, связанных между собой цепочкой α- и β-распадов.

С точки зрения кинетики, радиоактивный распад – реакция первого порядка, а значит он может быть описан соответствующими уравнениями:

$$A = \lambda N, N = N_0 e^{-\lambda t}, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Здесь N – число частиц радиоактивного элемента, λ – постоянная распада (то есть вероятность распада конкретного ядра за единицу времени) или константа скорости, A – активность (то есть число распадов в единицу времени), $t_{1/2}$ – период полураспада. Но эти уравнения применимы только для первого нуклида в радиоактивном ряду.

Попробуем разобраться с тем, как описать зависимость числа частиц от времени для остальных членов. Рассмотрим следующую цепочку распадов



Будем считать, что в начальный момент времени присутствовал только X с количеством частиц N_0 . Даже такая простая цепочка описывается довольно сложной системой уравнений

$$\begin{cases} N_x = N_0 e^{-k_1 t} \\ N_y = N_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ N_z = N_0 \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \end{cases}$$

Это выражение упрощается при дополнительном условии $k_1 < k_2$. Тогда начиная с некоторого момента времени будет верно $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$ и

$$N_y = N_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \Rightarrow \frac{N_y}{N_x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

Такое состояние системы называется переходным равновесием, так как соотношение количеств X и Y остаётся постоянным.

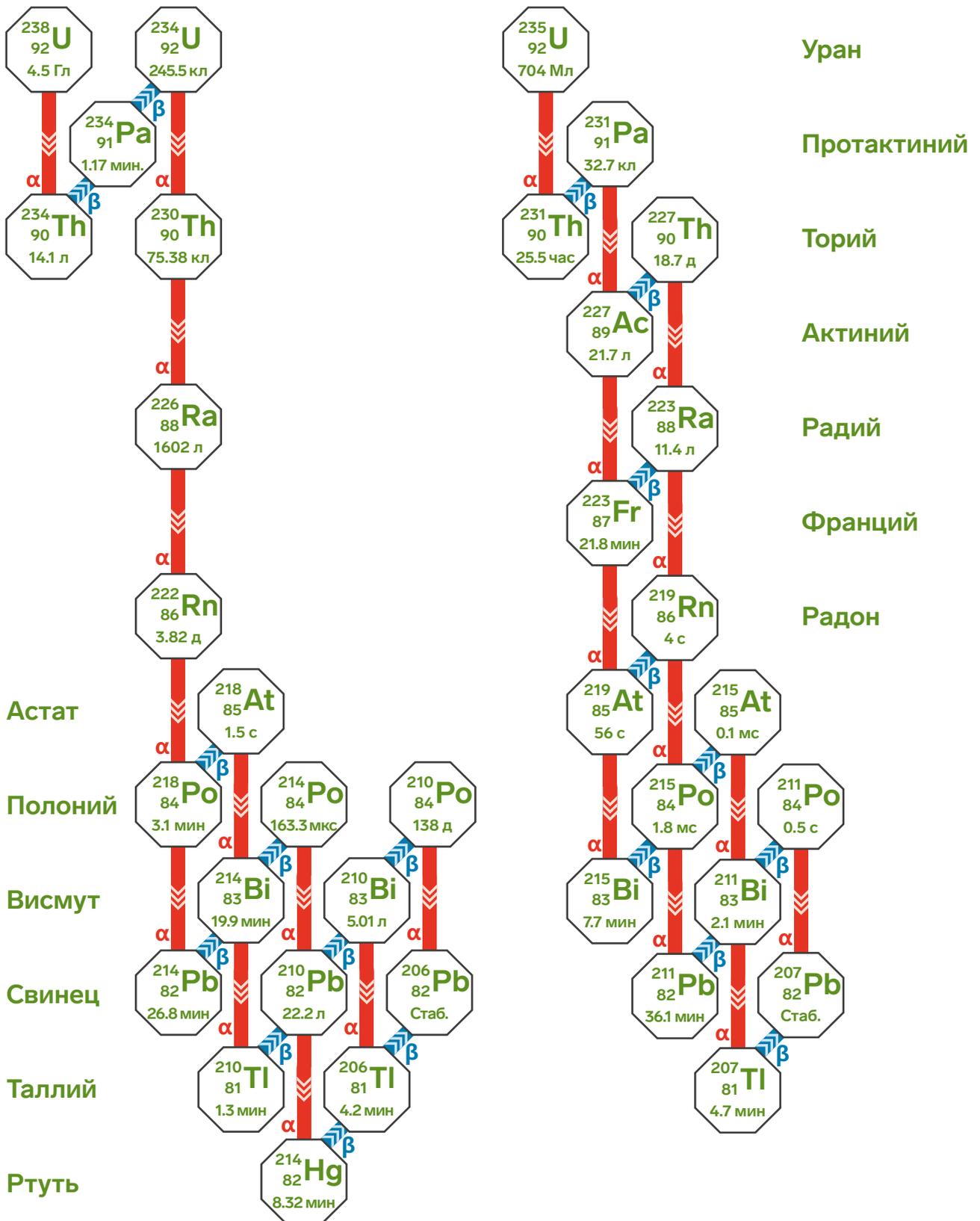


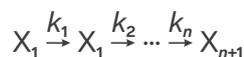
Рис. 17. Ряды распадов радия и актиния (Обозначения: Гл = млрд лет, Мл = млн лет, кл = тыс лет)

Если дополнительно $k_1 \ll k_2$, то начиная с некоторого момента времени будет верно

$$\frac{N_Y}{N_X} = \frac{k_1}{k_2}$$

Такое состояние называется вековым равновесием. Оно соответствует равенству скоростей распада X и Y, Y то есть не накапливается и не расходуется.

Понятие векового равновесия можно обобщить на цепочку распада, состоящую из произвольного количества членов:



Примеры решения задач

Задача 1

В образце древесных остатков радиоактивность ¹⁴C составляет 10 расп. мин⁻¹ г⁻¹, а в образце современного дерева – 15 расп. мин⁻¹ г⁻¹. Определите возраст остатков, если период полураспада ¹⁴C равен 5600 лет.

Решение

Отношение скоростей распадов равно отношению чисел атомов ¹⁴C.

$$\frac{10 \text{ расп. мин}^{-1} \text{ г}^{-1}}{15 \text{ расп. мин}^{-1} \text{ г}^{-1}} = \frac{N}{N_0} = e^{-kt} = e^{-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}} = 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$$t = -t_{1/2} \log_2 \frac{N}{N_0} = 5600 \text{ лет} \cdot \log_2 1.5 = 3280 \text{ лет}$$

Если в данной цепочке промежуточные вещества ($X_2 - X_n$) не накапливаются, то $k_i N_{X_i} = k_{i+1} N_{X_{i+1}}$, что приводит к

$$\frac{N_{X_{i+1}}}{N_{X_i}} = \frac{k_i}{k_{i+1}} = \frac{t_{1/2,i+1}}{t_{1/2,i}}$$

То есть количества изотопов (причём не обязательно последовательных) относятся так же, как и их времена полураспада.

Время, необходимое на установление векового равновесия, зависит от констант скорости распада участников цепочки. Например, для ряда радия оно составляет 830 000 лет, для ряда актиния – 343 000 лет, а для ряда тория – всего 67 лет.

Задача 2

В таблице представлены периоды полураспада урана-235 и некоторых изотопов его ряда. Предположим, что между ними установилось вековое равновесие. Какого изотопа окажется меньше всего? Больше всего? Рассчитайте их доли среди остальных.

²³⁵ U	²³¹ Th	²³¹ Pa	²²⁷ Ac
7.04·10 ⁸ лет	25.52 ч	32760 лет	21.8 лет
²²⁷ Th	²²³ Ra	²¹⁹ Rn	²¹⁵ Po
18.68 сут	11.43 сут	3.96 с	1.78·10 ⁻³ с

Решение

Наибольшая доля соответствует изотопу с наибольшим периодом полураспада, то есть ²³⁵U. Причём его доля равна

$$N_U = \frac{7.04 \cdot 10^8 \text{ лет}}{7.04 \cdot 10^8 \text{ лет} + \dots + 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ с}} = 99.995 \%$$

Наименьшая доля соответствует ²¹⁵Po, она равна

$$N_{Po} = \frac{1.78 \cdot 10^{-3} \text{ с}}{7.04 \cdot 10^8 \text{ лет} + \dots + 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ с}} = 8.01 \cdot 10^{-18} \%$$



Основные соли

Курамшин Булат Камилевич

аспирант КФУ,
педагог дополнительного образования Лицея №131 г.Казани

Мионов Владимир Александрович

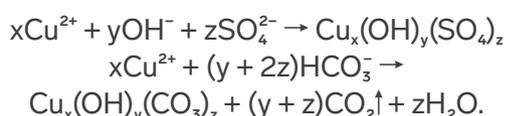
студент 2 курса КФУ

Основные соли – соединения общей формулы $M_x(OH)_y(A)_z$. В школьной программе сложилась традиция представлять их как продукты частичного отщепления OH-групп от «молекул» гидроксидов металлов, что, конечно, никак не отражает действительность – ни структурно, ни по стехиометрическому составу. Такой подход связан с попыткой обсуждать основные и кислые соли параллельно, в то время как между ними есть фундаментальное отличие: каждая кислота образует ограниченное число кислых анионов, поэтому каждая пара катион-анион образует небольшое число кислых солей. Число основных солей $M_x(OH)_y(A)_z$ в каждой паре катион-анион формально не ограничено.

Хотя частицы, формально относящиеся к основным солям, и могут встречаться в растворе (например, линейные гидратированные молекулы $Hg(OH)Cl$ являются одной из трех преимущественно образующихся в растворе $HgCl_2$ форм ртути(II)), подавляющее большинство охарактеризованных основных солей – твердые соединения, нерастворимые в воде. Поэтому наиболее интересно обсуждение методов синтеза конкретных кристаллических фаз.

Для демонстрации получения основных солей в лаборатории обычно используют взаимодействие растворимой соли металла с недостатком щелочи, либо взаимодействие гидролизующегося катиона с подходящим анионом. Так, например, раствор медного купороса с избытком холодного раствора

щелочи даёт ярко-синий объёмный осадок гидроксида, с небольшим количеством NaOH при интенсивном перемешивании – голубой осадок основного сульфата, а с теплым раствором карбоната или гидрокарбоната натрия – осадок основного карбоната от голубого до зеленого цвета. При этом для удобства в уравнениях реакций часто записывают упрощенные составы осадков (такие, как $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), однако обычно в подобных опытах без подбора подходящих условий для медленной кристаллизации выпадают аморфные или порошкообразные осадки переменного состава:

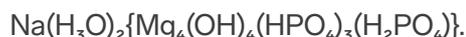


Аналогичным взаимодействием горячих растворов солей получают и основные карбонаты и сульфаты цинка, никеля, кобальта переменного состава. Природные основные карбонаты меди часто встречаются в виде малахита $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и азурита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

В отличие от рассмотренной ситуации, наиболее типичной для большинства простых растворных реакций, основной фосфат кальция – гидроксиапатит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – образуется напрямую из раствора в щелочной среде. Интересно, что аналог гидроксиапатита не образует магний, но образуют стронций и барий, при этом $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ образуется лишь при кипячении первоначально образующегося аморфного осадка, а $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ осаждается лишь при pH = 12 и длительном нагревании раствора, содержащего ионы бария и растворимые фосфаты. В условиях его синтеза проявляется низкая склонность к гидролизу Ba^{2+} , что дополнительно подтверждается тем, что при более низких pH даже при длительном кипячении раствора осаждается средний фосфат, а не основная соль.

Из растворов, содержащих ионы магния и фосфат-ионы в основной среде, образуется смесь осадков, которая содержит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и аморфный осадок, по всей видимости, представляющий собой гидратированный основной фосфат магния. Осадок мало изучен и не охарактеризован.

В препаративном синтезе основных солей большой успех показал гидротермальный синтез – способ проведения реакций в запаянных ампулах или прочных автоклавах, выдерживающих повышенное давление, при температурах выше температуры кипения соответствующего растворителя. Так, гидротермально при 160°C при pH 5.1 - 5.4 из фосфорной кислоты, NaOH, MgCl_2 и DABCO в качестве основания получено соединение:



Его структура представляет собой слои, образованные октаэдрами MgO_6 и фосфатными тетраэдрами, между которыми располагаются катионы Na^+ и H_3O^+ . Аналогичное соединение образует и никель(II). Этот случай интересен тем, что демонстрирует одновременное присутствие в структуре координированных к металлу гидроксид-ионов, анионов кислых

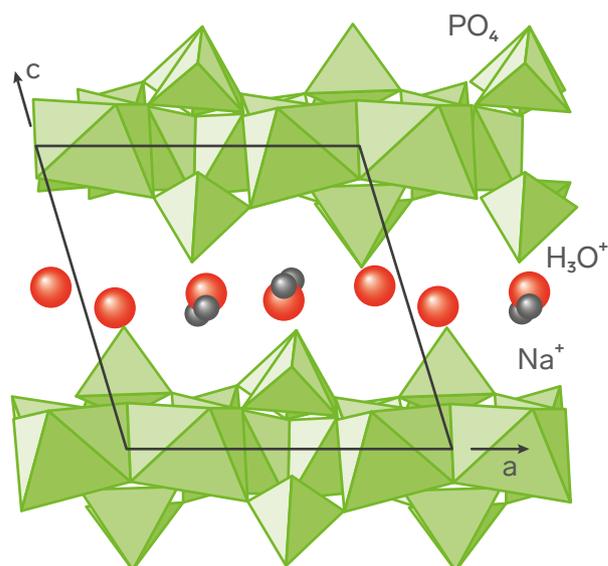


Рис. 1. Структура $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})_2\{\text{Mg}_4(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)\}$

солей и свободных ионов оксония. Такая возможность связана с тем, что гидроксид-ион достаточно прочно связан с металлом, и вследствие этого уже не проявляет заметных основных свойств.

Ионы магния недостаточно велики, чтобы образовывать индивидуальное стехиометрическое соединение в структурном типе гидроксипатита. Однако кристаллизацией гидроксипатита из раствора в присутствии ионов магния можно получить твердые растворы $\text{Ca}_{5-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с небольшой степенью замещения кальция на магний. В целом присутствие магния в структуре гидроксипатита понижает его механическую и химическую устойчивость из-за понижения прочности кристаллической решетки при укорачивании расстояний магний-кислород по сравнению с расстояниями кальций-кислород.

К основным фосфатам магния можно отнести минералы раадеит $\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8$, вагнерит $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{PO}_4)(\text{OH})_y\text{F}_{1-y}$, альтаузит $\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_x\text{O}_{1-x}\text{F}_x$, энеуит $\text{CaMg}_5(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Подобные фазы не всегда удается синтезировать в лабораторных условиях, так как время формирования кристаллов природных минералов имеет совершенно другие масштабы.

Гидротермальный синтез основных солей часто протекает при нетипичных условиях и с точки зрения кислотности раствора: так, изоструктурный минералу моразиту $\text{Be}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ основной арсенат $\text{Be}_2\text{AsO}_4(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получен гидротермально (при 150°C в течение 3 суток) из мышьяковой кислоты и гидроксида бериллия в воде в сильно кислой среде, при pH = 1! Образование основной соли в этих условиях можно объяснить тем, что с ростом температуры равновесия гидролиза смещаются вправо (гидролиз многозарядных катионов и анионов – обычно эндотермический процесс), поэтому кислая среда не так сильно подавляет гидролиз кати-

онов, как подсказывает химическая интуиция, основанная на химии при комнатной температуре. В то же время, использование гидротермальных методов за счет повышения растворимости и длительности синтеза позволяет сформироваться устойчивой кристаллической фазе, а не аморфному осадку.

Катионы алюминия при осаждении фосфат-ионами из раствора образуют несколько различных фаз: из-за гидролиза как катионов алюминия, так и фосфат-ионов, результат такой реакции сильно зависит от pH. Так, в кислой среде осаждается средний фосфат AlPO_4 , образующий кроме безводной соли два гидрата ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ – последний метастабилен и образуется лишь при аккуратной кристаллизации в присутствии избытка сульфат-ионов).

Другая фаза образуется при pH больше 5. Давно было сделано наблюдение, что осаждение фосфатов из промышленных вод солями алюминия – процесс довольно неэффективный. Химиками-технологами давалась оценка в 70% для доли фосфора, который осаждается, если осаждение проводить из раствора, содержащего равные количества алюминия и фосфат-ионов. Оказалось, что в этих условиях осаждается кристаллическая фаза $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, встречающаяся в природе в виде минерала вавеллита:

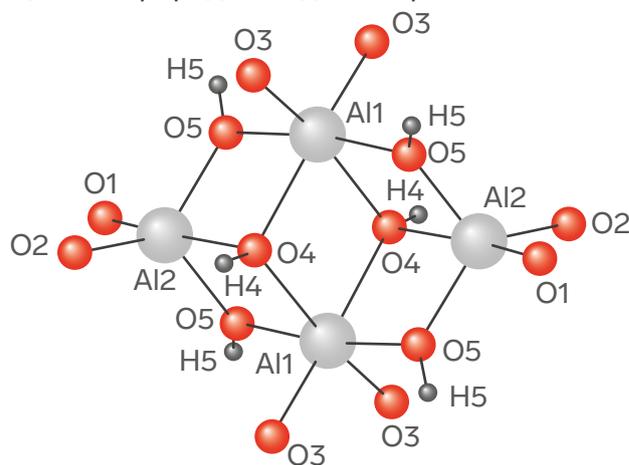


Рис. 2. Структурный фрагмент $\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{O})_8$

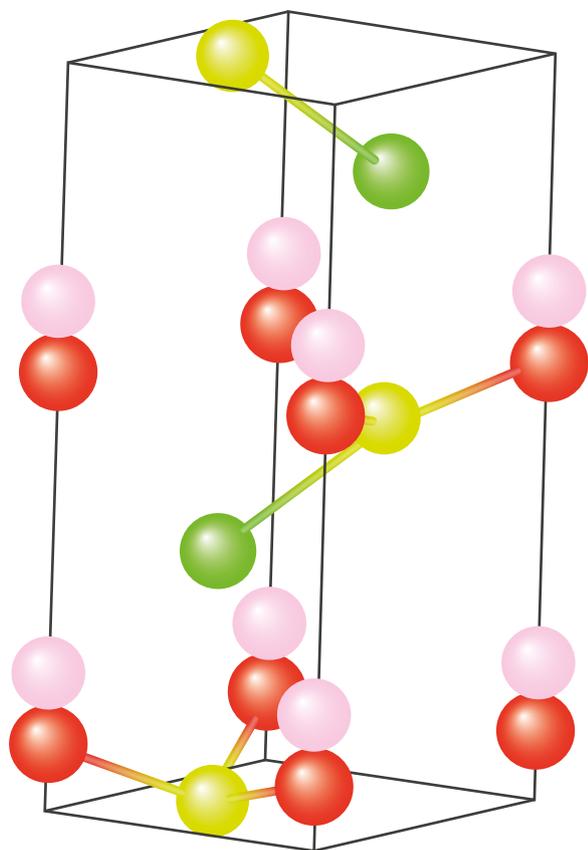


Рис. 3. Элементарная ячейка $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$

видно, что соотношение P:Al в этом основном фосфате хорошо согласуется с опытными данными о сточных водах. Интересно, что в кислых средах в присутствии ионов натрия и избытке фосфат-ионов образуется осадок кислого двойного фосфата $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

В природе встречаются некоторые другие основные фосфаты алюминия. Структурный интерес представляет, например, троллеит, $\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ – это довольно редкий пример структуры, в которой пары катионов Al^{3+} с КЧ 6 находятся в кислородных октаэдрах с общими гранями. Часть вершин в этих парах октаэдров занимают кислород фосфат-ионов, а часть – гидроксо-группы. Простейший же возможный состав, $\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, соответствует еще одному редкому минералу – аугелиту. В его структуре два типа катионов алюминия, чередуясь, образуют циклические

тетрамерные субъединицы $\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{O})_8$, в которых половина катионов Al^{3+} имеют довольно редкое для него КЧ 5.

Известно большое количество основных галогенидов двухвалентных металлов состава $\text{M}(\text{OH})\text{A}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{A} = \text{F} \dots \text{I}$). Большинство из них кристаллизуются в гексагональных решетках, которые получаются заменой OH -групп на ионы Cl^- в структуре $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (слои из октаэдров с общими ребрами). Для малых катионов ($r \leq 0,80 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) характерно случайное заселение на позиции анионов Cl^- и OH^- , а для более крупных ионов кальция и кадмия хлорид-ионы расположены упорядоченно по одну, а гидроксид-ионы – по другую сторону от каждого слоя, что детектируется в ИК-спектре как полоса поглощения слабых водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$.

$\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$ обычно кристаллизуют из концентрированных растворов соответствующих хлоридов, расплавов гидратов хлоридов, а также растворением оксидов в горячих растворах хлоридов. Все основные хлориды гигро-

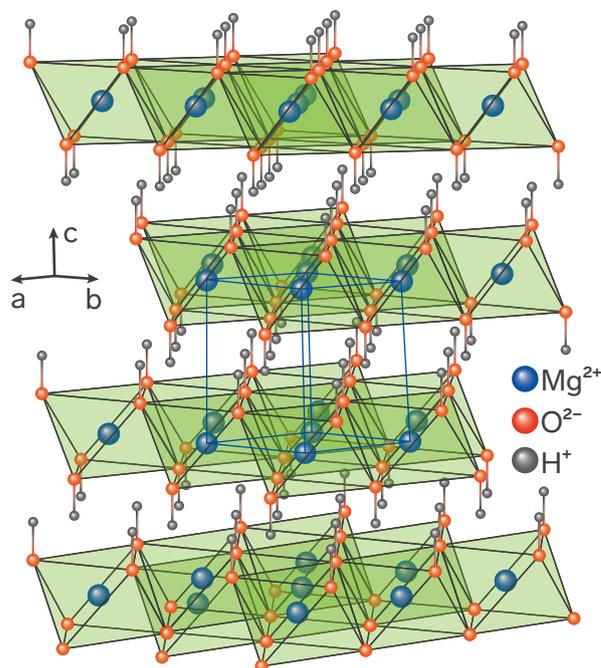
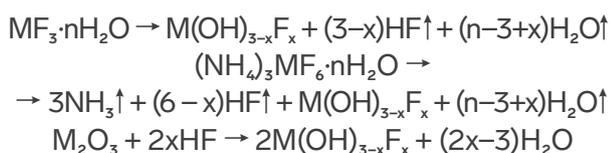


Рис. 4. Слоистая структура $\text{Mg}(\text{OH})_2$

скопичны, за исключением NiOHCl и CdOHCl. Вполне ожидаемо, FeOHCl, MnOHCl, SnOHCl и в меньшей степени CoOHCl склонны к окислению на воздухе.

Хлориды, бромиды, иодиды и нитраты образуют также серию солей $M_2(OH)_3A \cdot nH_2O$ с структурами, напоминающими модификации TiO_2 (позиции анионов занимают A^- и OH^-). Для многих двухвалентных металлов известны обе основные соли, но крупные анионы (например, бромид, иодид, нитрат) значительно больше распространены в виде $M_2(OH)_3A \cdot nH_2O$ и практически не встречаются в форме $M(OH)A$.

Среди основных галогенидов трёхвалентных катионов изучены фториды. Вследствие мягкости хлорид-, бромид- и иодид-ионов по Пирсону, они менее склонны образовывать устойчивые основные соли с жесткими катионами Me^{3+} . Также близость ионных радиусов F^- и OH^- положительно влияет на легкость образования твердых растворов $M(OH)_{3-x}F_x$ ($M = Al, Ga, In, Cr, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y$). Их получают нагреванием гидратов $(NH_4)_3MF_6 \cdot nH_2O$ или $MF_3 \cdot nH_2O$ или действием на M_2O_3 газообразным HF в запаянном сосуде при давлениях порядка 4 кбар.



Щелочные металлы склонны образовывать соединения с преимущественно ионным характером связи, а потому основные соли для них редки и обычно образуются совместно с катионами других элементов. Литий ввиду меньшего размера и большей склонности к гидролизу образует и индивидуальные основные соли: известны Li_2OHX ($X = Cl, Br, I$), а также менее стабильные $Li_3(OH)_2X$, $Li_4(OH)_3X$ и др. Соединение состава Li_2OHF неизвестно (удалось синтезировать лишь

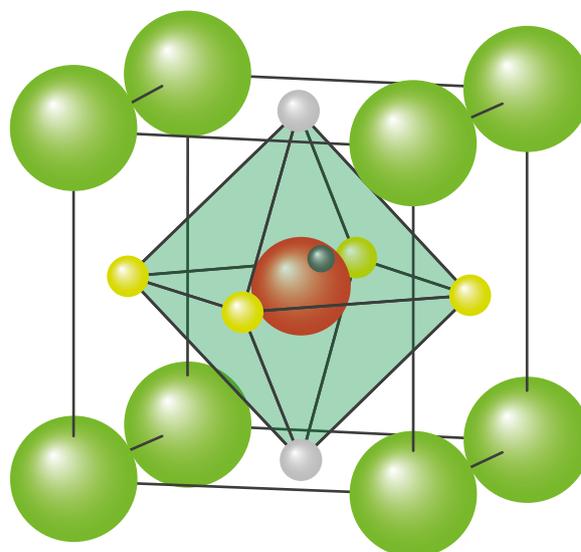


Рис. 5. Элементарная ячейка $Li_2(OH)Cl$

смешанные галогениды состава $Li_2OHF_{0.1}X_{0.9}$ ($X = Cl, Br$)), что можно объяснить плохой растворимостью фторида лития и высокой энергией его кристаллической решётки (вследствие этого получение основного фторида из раствора затруднено: равновесие смещено в сторону образования средней соли). Основные галогениды лития получают быстрым нагреванием смеси сухих LiX и $LiOH$ до $400-500^\circ C$. Все вещества имеют одинаковую кристаллическую решётку со структурным типом антиперовскита, в котором только 4/6 катионных позиций заняты ионами Li^+ (на рисунке желтые шарики – атомы лития, белые – вакантные позиции). Соединения Li_2OHX обладают высокой ионной проводимостью, поэтому их исследуют в качестве потенциальных электролитов для литий-ионных батарей.

Многие основные и оксо-соли остались вне рассмотрения в данной статье – прежде всего, речь о соединениях ртути(II), висмуте(III), олове(II), свинце(II), катиона дитрути. Их структурная химия требует более подробного обзора и, по замыслу авторов, будет рассмотрена отдельно.



Масс-спектрометрия: основы метода и его использование в олимпиадных задачах

Гришин Дмитрий Алексеевич

аспирант и сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Ожималов Илья Дмитриевич

студент 6 курса ФФМ МНОИ МГУ имени М.В. Ломоносова

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул образца в ионизированную форму, их последующем разделении в магнитном поле и регистрации образующихся при этом ионов. Распределение ионов происходит в зависимости от массы (m) и заряда (z) иона, поэтому принято анализировать эти параметры в виде отношения m/z , а интенсивность пиков, как правило, выражать в % относительно пика с наибольшей интенсивностью. Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре.

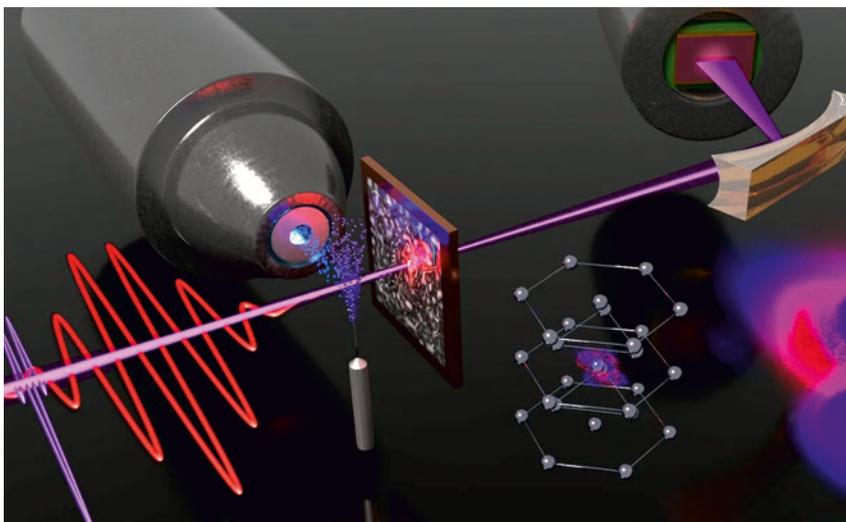




Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометра

В основе метода масс-спектрометрии лежит относительно простая идея (рис. 1): молекулы вещества переводятся в газовую фазу, подвергаются ионизации тем или иным способом, образовавшиеся ионы сортируются по величинам m/z в магнитном поле в соответствии с законом Лоренца, а затем регистрируется число ионов для каждого значения этого отношения в виде спектра.

Например, в широко используемом масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом (ЭУ, electron-impact, EI) (рис. 2) молекулы в газовой фазе бомбардируются

пучком электронов с высокой энергией, разделяются в магнитном поле, а результат регистрируется в виде спектра положительных ионов.

Получаемая в ходе анализа информация представляется в виде графика или таблицы. В случае графического изображения по оси абсцисс откладывается масса ионов, отнесенная к его заряду – m/z , а по оси ординат – их интенсивности, т. е. относительное количество ионов данного вида. Интенсивности принято выражать в процентах к общему количеству ионов

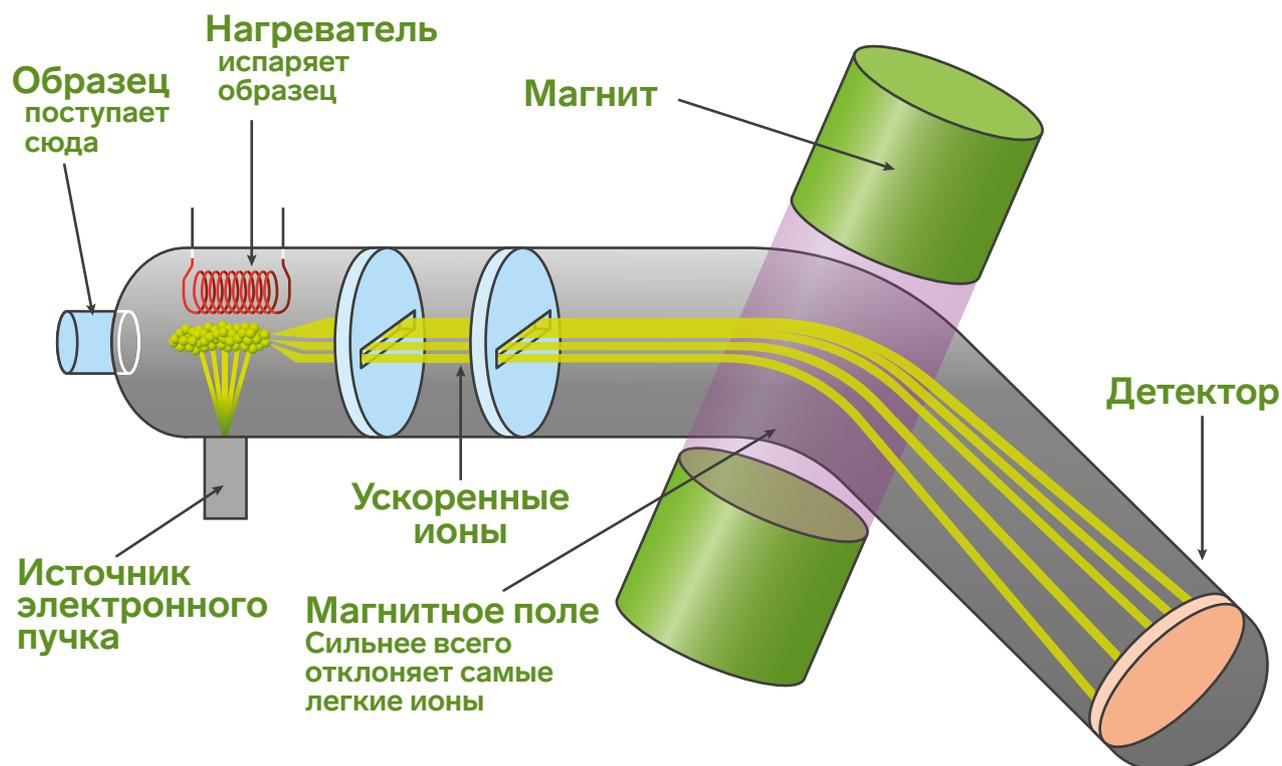


Рис. 2. Принцип действия масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом

(суммарной интенсивности всех ионов в спектре) или к интенсивности максимального иона. В качестве единицы размерности в масс-спектрометрии используются такие термины как углеродные единицы (у. е.), атомные единицы массы (а. е. м.), дальтоны (Да). В случае табличного отображения данных записывается набор значений в формате (m/z – интенсивность).

Рассмотрим в качестве примера масс-спектр ацетона (рис. 3). При ионизации молекул ацетона образуется ряд частиц, сигналы которых можно увидеть в спектре этого соединения. Масса самого тяжелого иона равна молекулярной массе анализируемого соединения, поэтому пик с массой 58 Да соответствует молекулярной массе самого ацетона, а именно частице, образовавшейся в результате отщепления одного электрона – он называется пиком молекулярного иона и обозначается $M^{+\bullet}$. При этом также наблюдается пик на 1 Да больше, соответствующий протонированной форме молекулы ацетона. Левее расположены пики, соответствующие продуктам фрагментации ацетона: пик с массой 43 Да – продукт

отщепления метильной группы, а также пик с массой 15 Да – сама отщепленная метильная группа в форме карбокатиона. Остальные низкоинтенсивные пики в спектре соответствуют менее стабильным ионизированным продуктам фрагментации.

Рассмотрим более сложный пример – масс-спектр бензамида, полученный в результате ионизации электронным ударом (рис. 4). Пик положительного иона с m/z 121 обусловлен целой молекулой (M), потерявшей при ударной ионизации электронным пучком один электрон. Из возбуждённого молекулярного иона возникает ряд фрагментарных, или осколочных, ионов: фрагмент, лишенный аминогруппы, с массой 105 Да; лишенный фенильного заместителя – 44 Да; фенильный катион – 77 Да.

Попробуйте установить, какому распространенному органическому соединению принадлежит масс-спектр, представленный на рисунке 5. Масс-спектрометрия высокого разрешения показала, что точная молекулярная масса соединения 60.0211 Да, что соответствует составу $C_2H_4O_2$. Обращайте на данном этапе внимание только на наиболее интен-

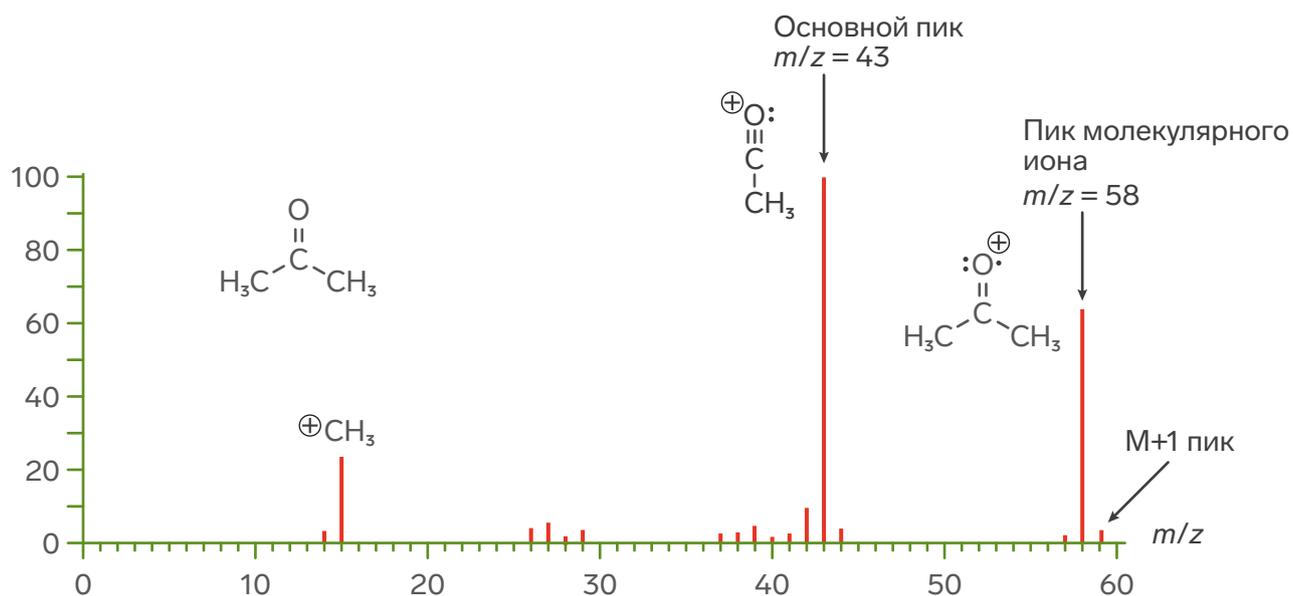


Рис. 3. Масс-спектр ацетона

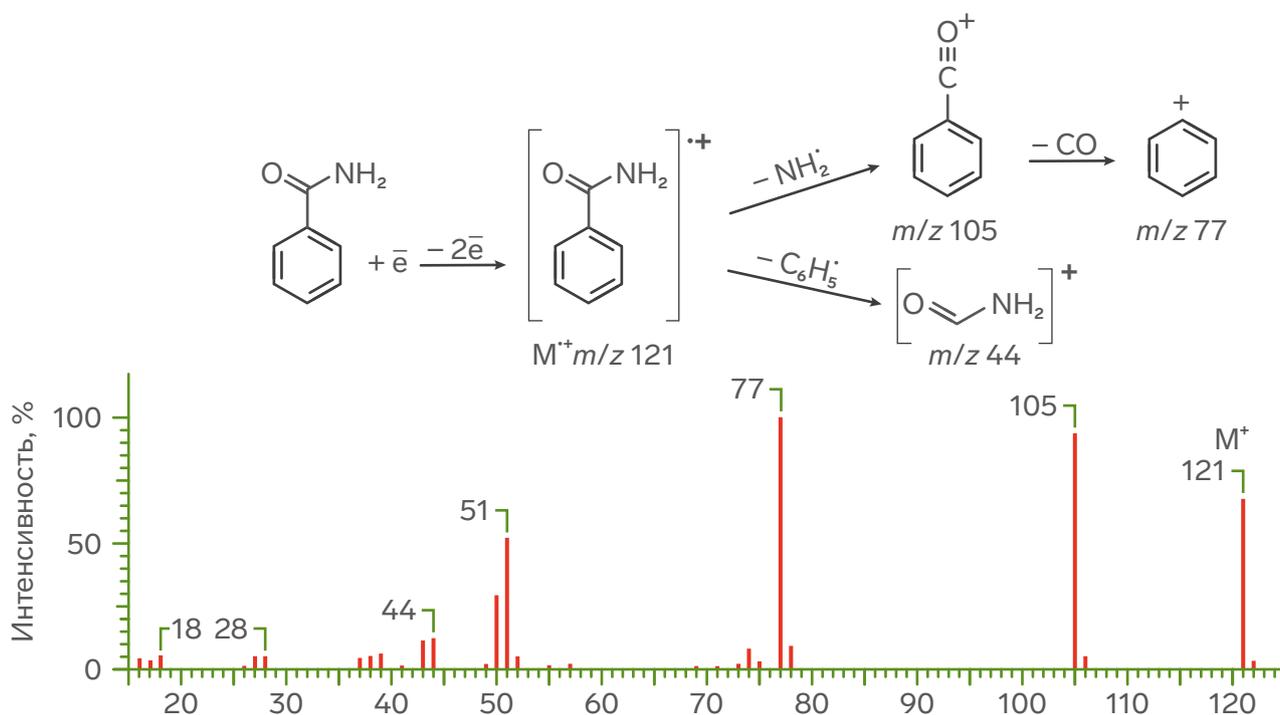


Рис. 4. Масс-спектр бензамида с ионизацией электронным ударом

сивные пики в спектре, которые обусловлены всей молекулой (ион с m/z 60) и её наиболее значимыми структурными фрагментами. В данном случае наиболее важными осколочными ионами являются фрагменты с m/z 45, 43, 28 и 15.

Масс-спектрометрия имеет преимущество перед другими физико-химическими методами, поскольку оперирует простейшими характеристиками вещества: массой молекулы и её основных фрагментов, а также отношением количеств этих фрагментов.

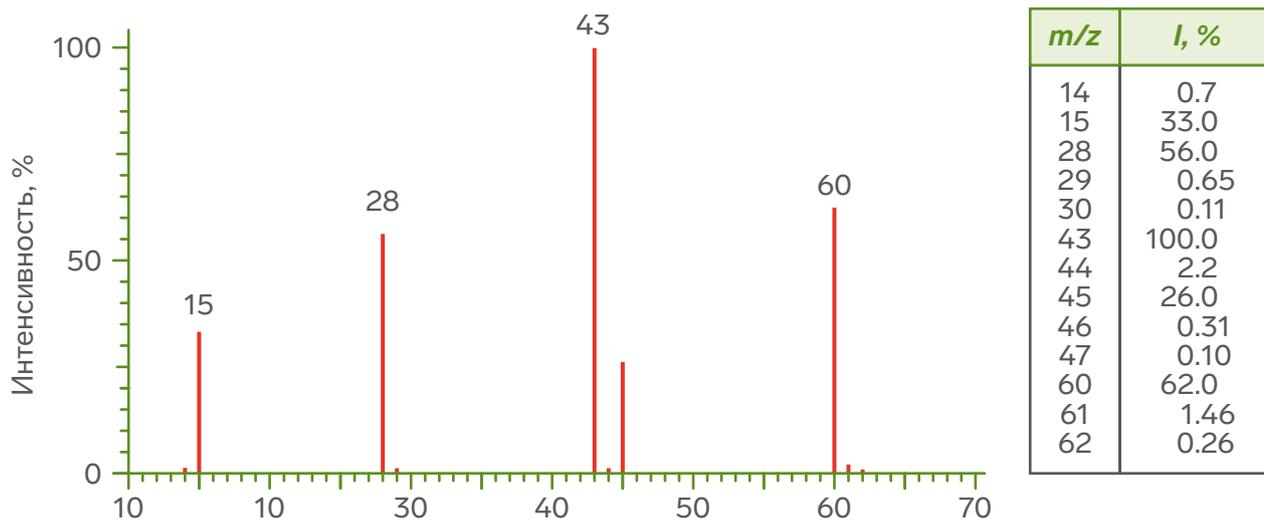


Рис. 5. Масс-спектр соединения с брутто-формулой $C_2H_4O_2$ в графическом и табличном виде

Говоря о достоинствах масс-спектрометрии, следует прежде всего отметить:

1. чувствительность – способность детектировать наличие вещества даже в небольшом количестве. Для получения достоверного масс-спектра индивидуального соединения даже на рутинном масс-спектрометре достаточно 10^{-9} – 10^{-10} г вещества. При необходимости простого детектирования конкретного соединения в смеси порог обнаружения может быть легко снижен до 10^{-12} – 10^{-14} г;
2. экспрессность – высокая скорость анализа. В среднем проведение масс-спектрометрического анализа занимает несколько минут;
3. информативность – возможность получить информацию о массе и структуре вещества;
4. надежность и достоверность метода.

Обычной практикой является объединение масс-спектрометра с газовым (ГХ-МС) или жидкостным (ЖХ-МС) хроматографом. В случае известных соединений компьютерный поиск проводится сравнением их экспериментальных масс-спектров с библиотечными. Совпадение спектров является убедительным доказательством идентичности веществ и часто приемлемо

даже для судебной практики. В случае неизвестного соединения на основе данных по молекулярному иону, характеру фрагментации и других спектроскопических методов (например, ИК и ЯМР) его можно идентифицировать.

Главное требование к масс-спектрометру – высокая разрешающая способность. Под разрешающей способностью в масс-спектрометрии понимают возможность прибора определять ионы, масса которых отличаются на единицу (например, возможность отличить пик массой 400 Да от пиков 399 или 401 Да). Разрешение описывает величина $R = m_2 / (m_2 - m_1)$.

Масс-спектрометры, которые способны в основном измерять номинальные массы (массы, ближайшие к точной массе иона), относятся к группе анализаторов низкого разрешения. Приборы с двойной фокусировкой обладают средним и высоким разрешением. Разрешающая способность магнитных масс-спектрометров превышает 60000, а у приборов ионно-циклотронного резонанса – 500000. Разрешение и точность измерений массы неразрывно связаны друг с другом, и находятся в прямой зависимости, что хорошо можно проиллюстрировать сравнением масс-спектров пептида брадикинина при $R = 1000$ и $R = 5000$ (рис. 6).

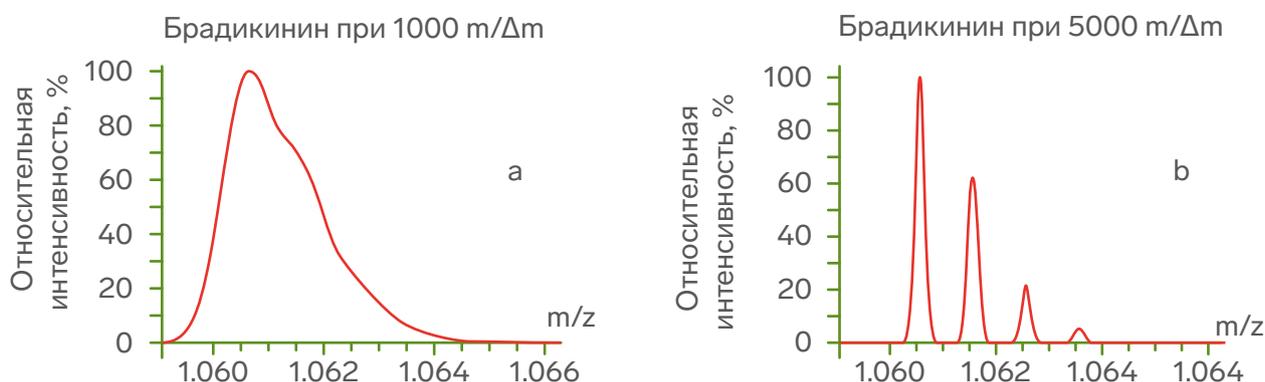


Рис. 6. Масс-спектр пептида брадикинина при низком разрешении (а), при высоком разрешении (б)

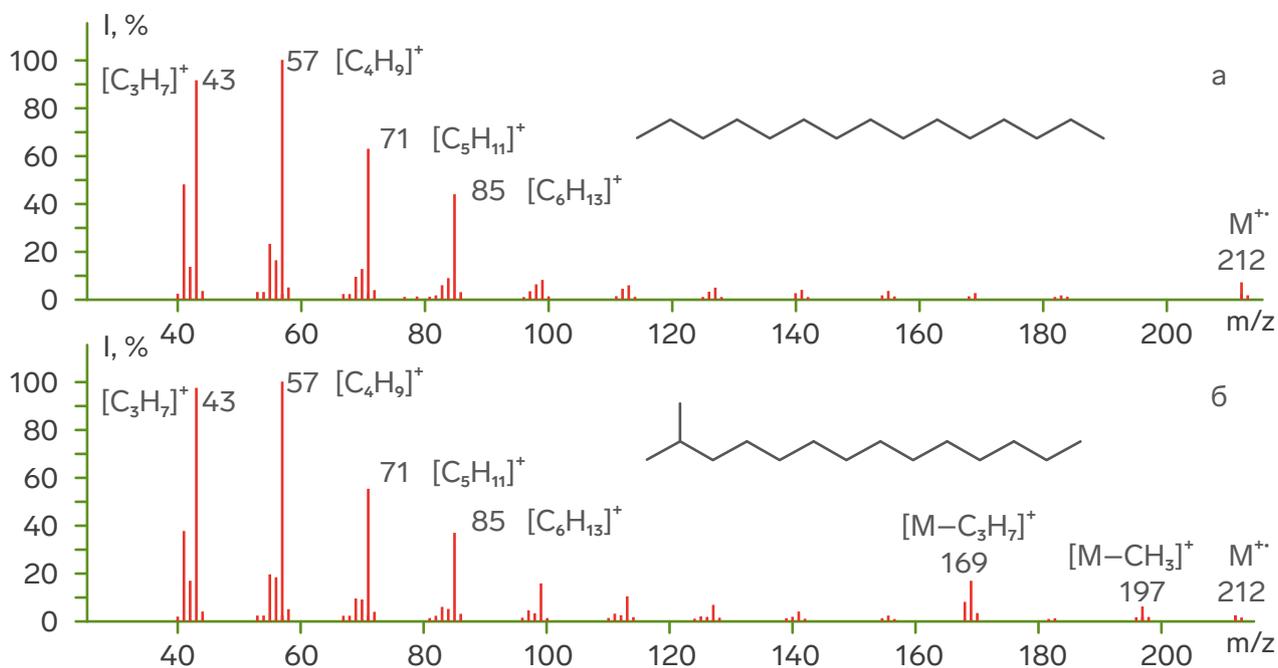


Рис. 7. Масс-спектры пентадекана (а) и 2-метилтетрадекана (б)

Обсудив неоспоримые преимущества масс-спектрометрического анализа, конечно, стоит отметить и недостатки метода:

1. невозможность различить частицы с одинаковыми значениями m/z – при анализе углеводородов возникают проблемы, так как при ионизации молекул образуются похожие ионные частицы, обладающие одинаковыми значениями m/z , которые масс-спектрометр не способен различить, что мешает идентификации анализируемых соединений;

2. невозможность различить геометрические и оптические изомеры. Причина этому та же – образование при ионизации частиц с одинаковыми значениями m/z .

Однако же, все перечисленные выше проблемы можно устранить, если использовать масс-спектрометрию в сочетании с другими

методами, например хроматографией, что уже упоминалось нами ранее. На сегодняшний день существуют такие хроматографические колонки, которые способны разделять смеси соединений с близкими молярными массами и схожим строением. Также имеются колонки, дающие возможность разделить геометрические и оптические изомеры.

Конечно, здесь же можно было бы упомянуть и очень дорогостоящее оборудование, и сложность в обращении и сервисном обслуживании этого оборудования, однако данными недостатками обладает почти каждый физико-химический метод анализа на сегодняшний день.

Теперь же рассмотрим несколько примеров различных задач химических олимпиад, где встречалось использование масс-спектрометрии.

Примеры задач

Задача для 10 класса

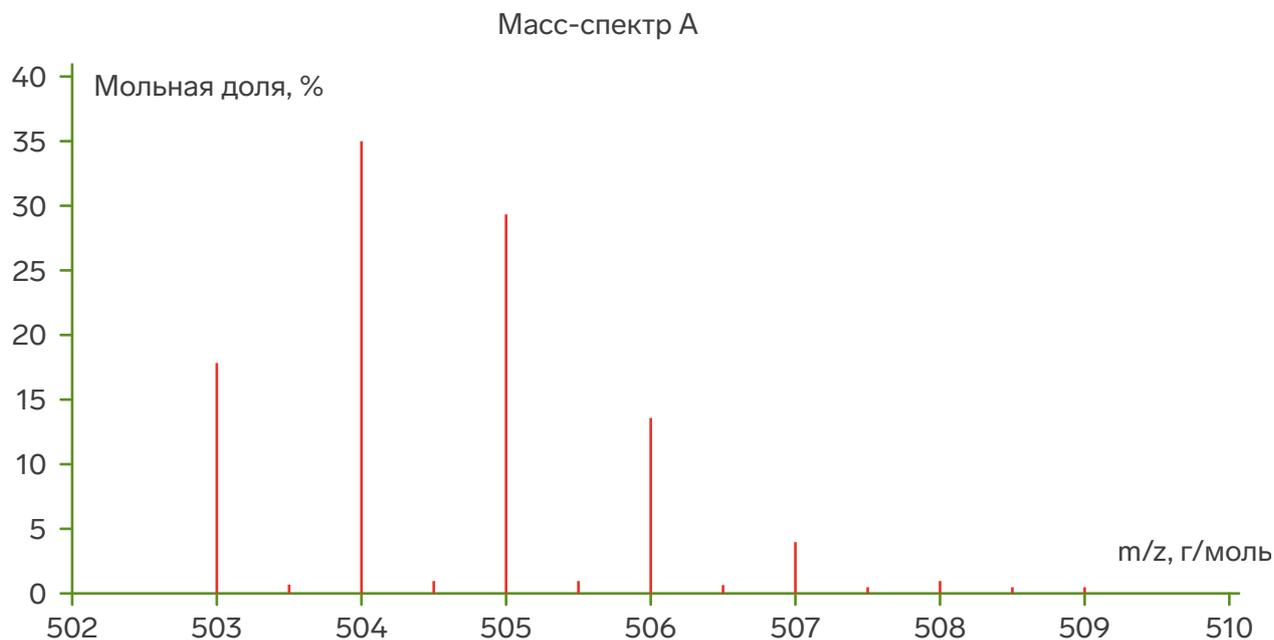
Регионального этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2018/2019 год

Автор Долженко В.Д.

В 0.2 М растворе хлорида цирконила в сильноокислой среде в растворе преобладает двухзарядный катион А. На рисунке приведён его масс-спектр. Для исследований использовали чистый изотоп ⁹³Zr

1. Предложите состав **A** на основании данных масс-спектрометрии. Чем объясняется наличие малоинтенсивных пиков при «полуцелых» m/z ?

2. В природе хлор встречается в виде двух изотопов ³⁵Cl и ³⁷Cl, $M(^{35}\text{Cl}) = 34.967$ г/моль, $M(^{37}\text{Cl}) = 36.964$ г/моль. Используя среднюю атомную массу хлора, определите мольную долю изотопа ³⁵Cl. Схематично изобразите масс-спектр иона Cl₂⁺.



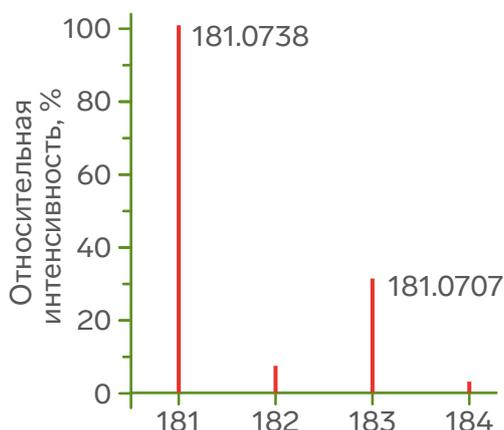
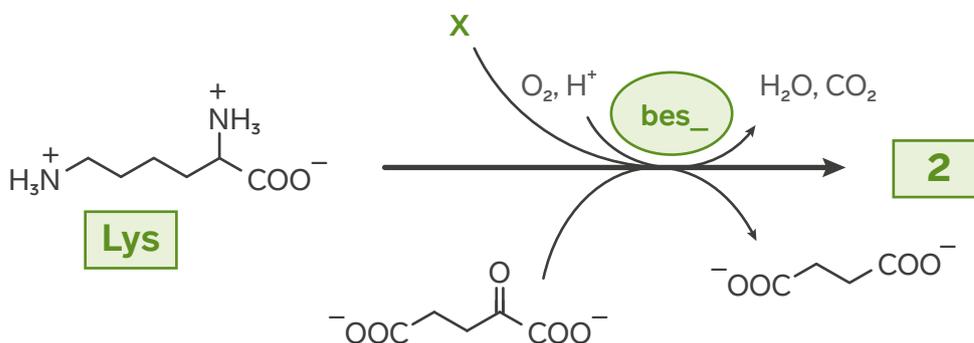
Задача II тура

Международной Менделеевской олимпиады школьников по химии, 2023 год

Автор Ожималов И. Д.

В 2019 году в журнале Nature была опубликована статья, посвященная открытию метаболического пути, с помощью которого бактерии вида *Streptomyces cattleya* синтезируют из лизина необычные α -аминокислоты. Для определения одного из метаболитов были предложены метаболическая цепочка, а также масс-спектр и описание спектра ^1H ЯМР зашифрованного соединения **2**.

Определите соединения X и **2**, изобразить структуру **2**, а также вычислите (в %) с точностью до целого соотношение интенсивностей пиков протонированной молекулы ($[2]^+$) с m/z 181 и 183.



Номер сигнала	Форма сигнала	Интегральная интенсивность	Дельта (ppm)
1	Дуплет дуплетов (dd)	2	2.17
2	Триплет (t)	1	3.49
3	Триплет (t)	2	2.67
4	Мультиплет (m)	1	3.88
5	Мультиплет (m)	2	1.72

Задача II тура

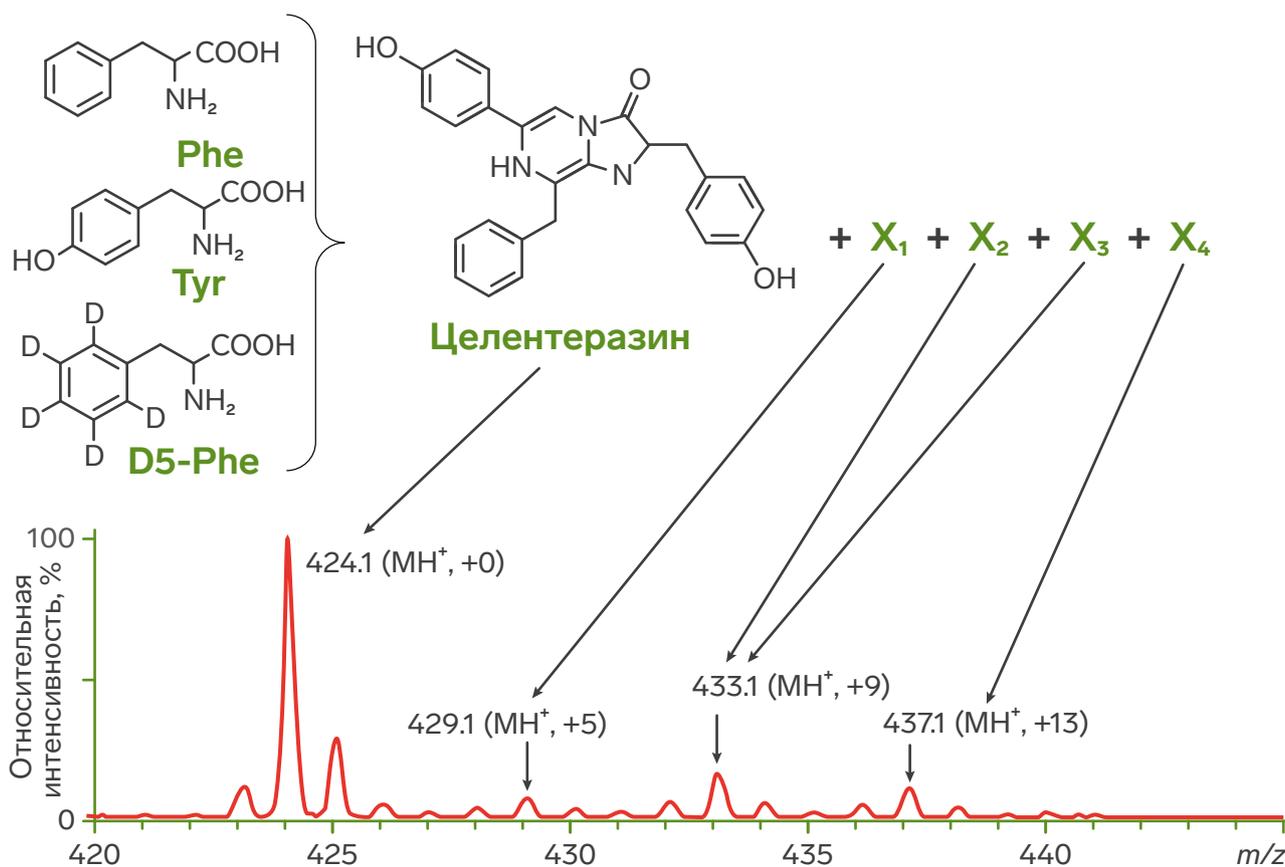
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
2021/2022 год

Автор Ожималов И. Д.

Существует большое количество различных структур люциферинов, одной из них является целентеразин ($M = 423$ г/моль). До конца механизм его биосинтеза до сих пор не выяснен, однако понятно, от чего отталкиваться – в структуре целентеразина явно различимы три аминокислотных фрагмента – фенилаланин (Phe) и два тирозина (Tyr). Чтобы это доказать, ракообразные *Metridia pacifica*, использующие именно этот люциферин, были помещены в раствор Phe, Tyr и меченого D5-Phe из которых и происходит биосинтез целентеразина. В результате полу-

ченную смесь очистили и сняли масс-спектр, часть которого представлена ниже. В этом масс-спектре идентифицируется сам целентеразин (а точнее его протонированная форма) и вещества X₁, X₂, X₃, X₄ (сигналы этих веществ на масс-спектре отмечены стрелками).

Предложите структуры X₁, X₂, X₃, X₄, которые отвечают пикам +5, +9, +13. Phe может быть субстратом не только для синтеза целентеразина, но и для всех других метаболических процессов (в том числе и синтеза других аминокислот).

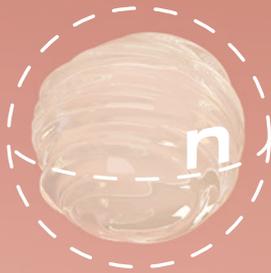
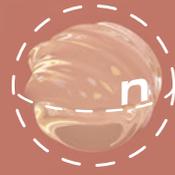


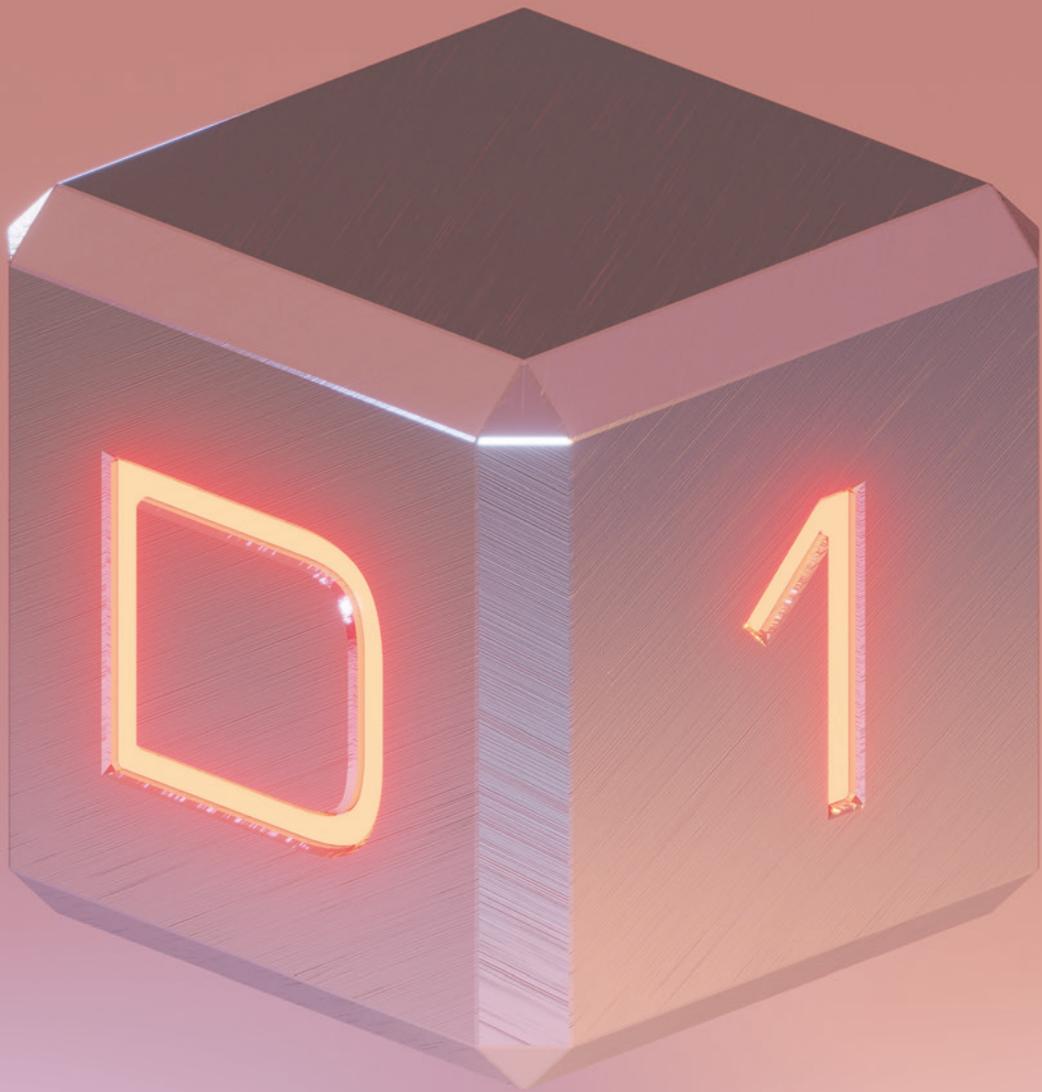
Химия становится более "живой", а исследования активно ведутся и по сей день

Макаров Владислав, Новосибирск

На практикуме в Сириусе у меня не получается то, что обычно получалось, и наоборот

Гунько Константин , Нижний Новгород





Практикум по химии урана

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XV химической образовательной программы,
доцент МГУ, кандидат химических наук

Петров Владимир Геннадиевич

доцент МГУ, кандидат химических наук

Химия урана, как и многих других переходных элементов богата и разнообразна. К сожалению ввиду радиоактивности не многие увидят химию урана вживую. Для вас мы провели опыты на кафедре радиохимии МГУ имени М. В. Ломоносова по всем правилам техники безопасности.

1. Растворение урана в соляной кислоте

Реакция порошка урана с соляной кислотой происходит энергично уже при комнатной температуре, Раствор при этом окрашивается в зеленый цвет, характерный для урана (+4), но вблизи поверхности раствор имеет слегка фиолетовый оттенок из-за восстановления до урана (+3). После реакции на дне остается очень небольшое количество темного осадка, предположительно, гидрида урана,

2. Изучение свойств уранилнитрата

Шестиводный нитрат уранила представляет собой желто-зеленые яркие кристаллы, которые ярко светятся в ультрафиолете. хорошо растворяется в воде, раствор окрашен в желто-зеленый цвет, раствор не дает свечения в ультрафиолете из-за гашения люминесценции водой. Опущенная в раствор нитрата уранила индикаторная бумажка показывает сильно кислую среду



Рис. 1. Уранилнитрат в дневном и УФ свете



Рис. 2. Раствор уранилнитрата

3. Осаждение солей уранила

При добавлении к раствору уранилнитрата 2-3 капель раствора сульфида натрия раствор становится ярко-жёлтым, а при дальнейшем введении реагента выпадает яркий жёлтый осадок, не растворимый в избытке осадителя.



Рис. 3. Осаждение UO_2S

При добавлении гексацианоферрата(+2) калия выпадает красно-коричневый осадок $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, нерастворимый в избытке осадителя.

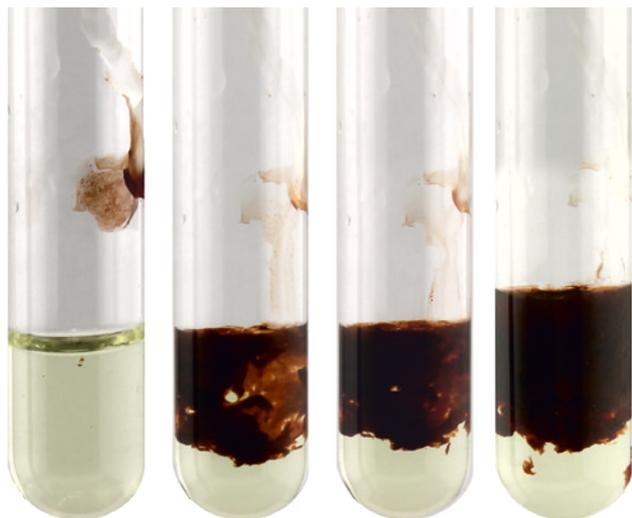


Рис. 4. Осаждение $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

При добавлении раствора гидрофосфата натрия вначале выпадает светло-жёлтый осадок UO_2HPO_4 (на чёрном фоне он кажется белым), при дальнейшем добавлении реагента осадок становится ярко-жёлтым, в избытке реагента не растворяется. Осадок растворим в кислотах.

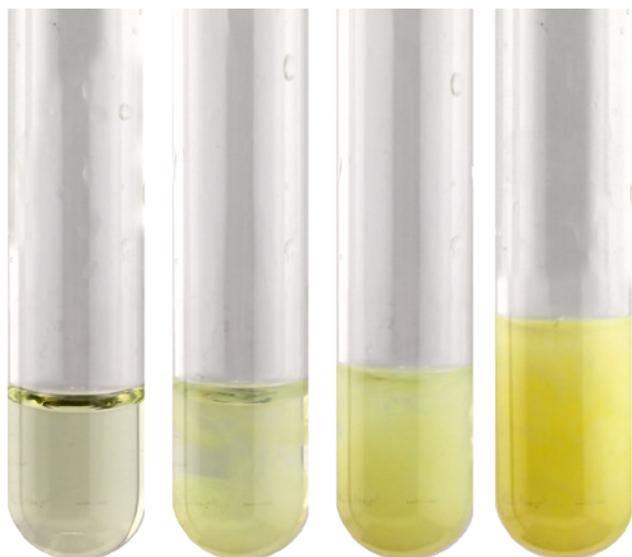


Рис. 6. Осаждение UO_2HPO_4

При действии на уранилнитрат раствором карбоната натрия выпадает жёлтый осадок UO_2CO_3 , который в избытке реактива растворяется с образованием карбонатных комплексов, при этом раствор становится ярко-жёлтым.

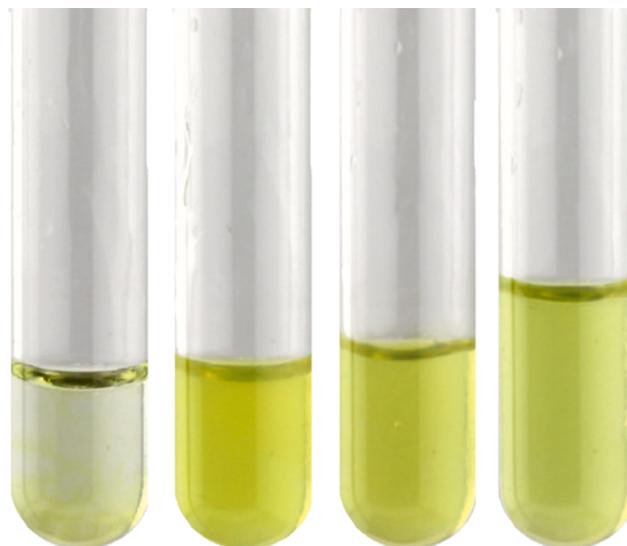


Рис. 5. Осаждение и растворение UO_2CO_3

Дихромат калия не осаждает ион уранила, однако при выпаривании раствора из него кристаллизуются пластинки $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Гидрат оксида урана(+6)

К раствору уранилнитрата добавляют раствор аммиака до выпадения желтого осадка $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, содержащего небольшое количество аммиака, находящегося в межслоевом пространстве. Это вещество ранее считали диуранатом аммония. Для полного осаждения раствор нагревают. Вместо аммиака для осаждения можно использовать щелочь, но в избытке реагента осадок растворяется, превращаясь в уранат. Из горячих концентрированных растворов уранаты тяжелых щелочных металлов легко кристаллизуются при охлаждении. Гидроксид уранила легко переходит в раствор в присутствии карбоната натрия, винной и лимонных кислот.

5. Пероксид уранила

При добавлении к раствору уранилнитрата 3%-ого раствора пероксида водорода выпадает светло-жёлтый осадок $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который в избытке реагента не растворяется. Использование концентрированной перекиси, щелочи и этилендиамина позволяет получить с небольшим выходом оранжевые кристаллы изополипероксокуранатов, содержащие ионы $[(\text{UO}_2)_{50}(\text{OH})_{50}(\text{O}_2)_{50}]^{50-}$, в виде солей щелочных металлов и с инкорпорированными молекулами этилендиамина. Пероксид уранила при действии карбоната аммония даёт темно-жёлтый раствор.

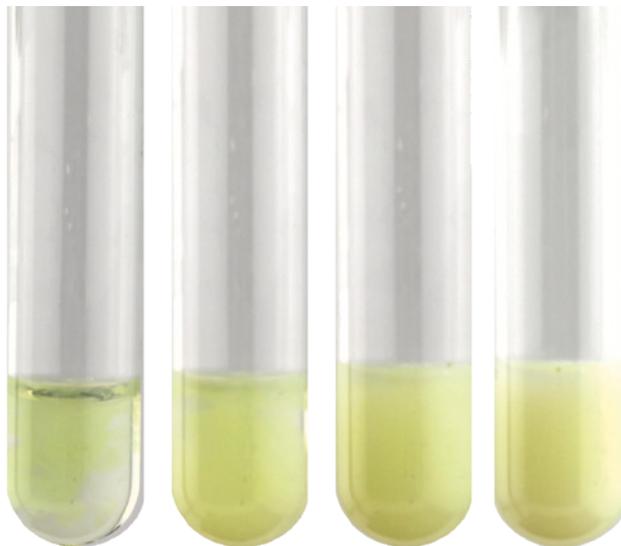


Рис. 7. Осаждение $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

6. Флюоресценция уранового стекла и минералов урана

Урановое стекло имеет красивую жёлто-зелёную окраску и ярко светится в ультрафиолете. Некоторые минералы урана обладают такими же свойствами. Интересно, что исследованный нами образец U_3O_8 флюоресценции не проявляет.

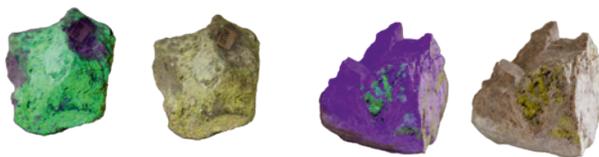


Рис. 8. Минералы урана в дневном и УФ свете



Рис. 9. Урановое стекло в дневном и УФ свете

7. Восстановление нитрата уранила и свойства солей урана(+4)

При добавлении цинка к солянокислому раствору нитрата уранила через небольшое время окраска раствора начинает изменяться с жёлтой на зеленую. При этом образуются ионы урана(+4), окрашивающие раствор в зеленый цвет. В конце реакции раствор приобретает легкий оттенок "морской волны", возможно вызванный частичным восстановлением урана до (+3), однако полного восстановления не происходит, так как уран(+3) восстанавливает воду.

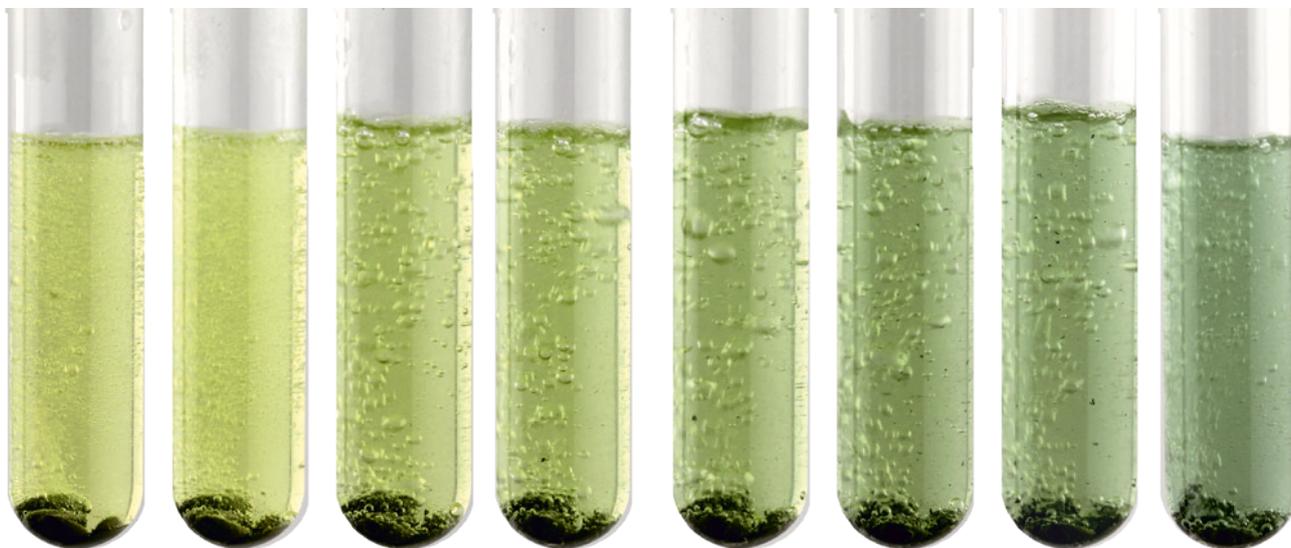


Рис. 10. Восстановление нитрата уранила

Полученный раствор разделили на три пробирки. К одной из них добавили раствор перманганата калия, который сразу же обесцветился, раствор приобрел едва заметную желтую окраску, характерную для солей уранила. При добавлении щелочи (пробирка 2) сразу же выпал сероватый студенистый осадок $U(OH)_4$, постепенно он собрался в хлопья и стал явно серо-коричневого цвета. К третьей пробирке с раствором соли урана(+4) добавили раствор фторида натрия. Выпал осадок фторида урана(+4) UF_4 болотно-зеленого цвета.

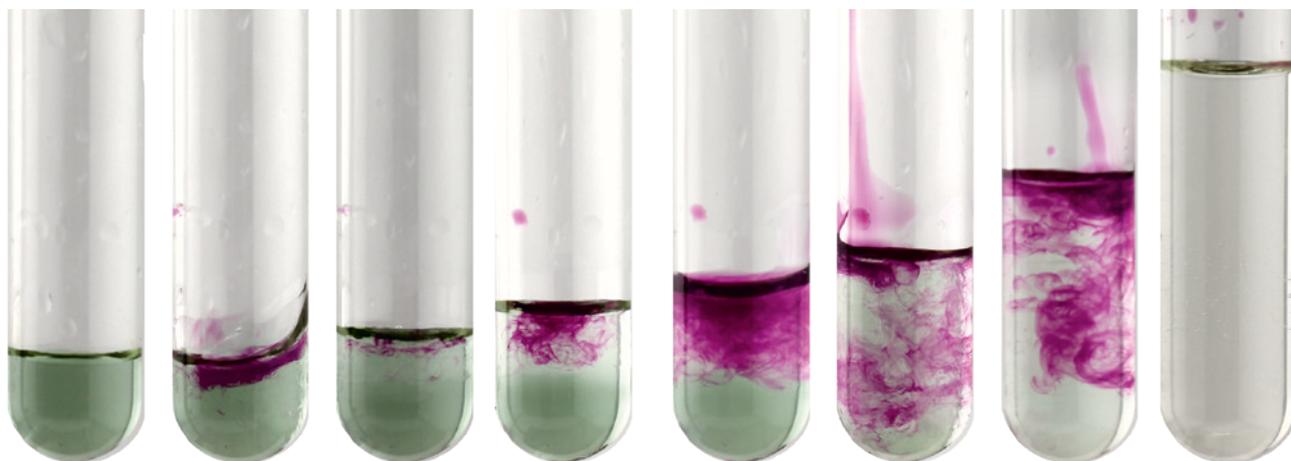
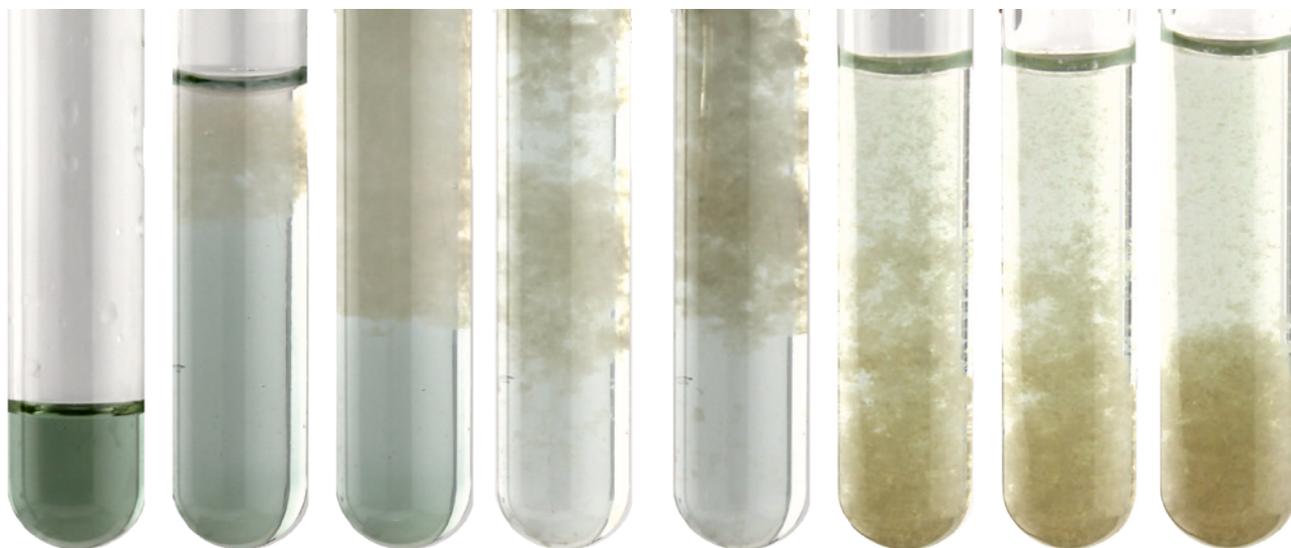
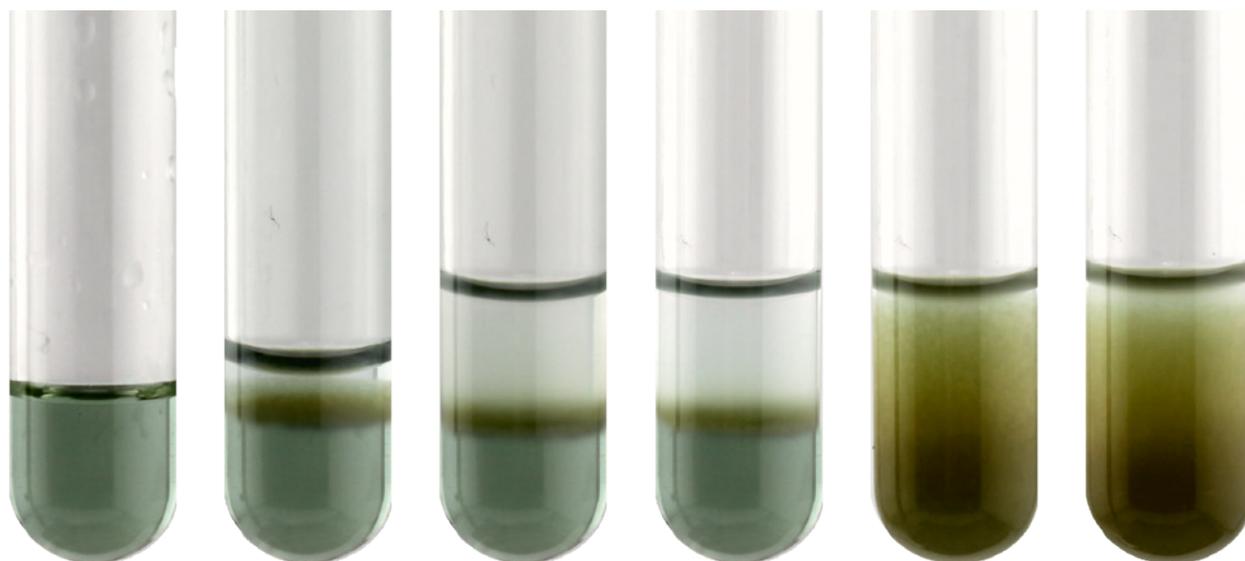


Рис. 11. Окисление соли урана +4

Рис. 12. Получение $U(OH)_4$ Рис. 13. Получение UF_4

8. Осаждение натрийцинкуранилацетата

Растворение гидрата оксида урана(+6) в уксусной кислоте приводит к желтому раствору уранилацетата. При добавлении к нему соли цинка образуется бледно-желтый раствор цинкуранилацетата $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. При добавлении этого раствора к раствору хлорида натрия выпадает зеленовато-желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата

$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$. Ионы лития дают аналогичный желто-зеленый осадок литиевой соли. Калий и более тяжелые щелочные металлы осадков не дают. Цинк в этих реакциях иногда заменяют на магний.

**Всё больше убеждаюсь, что химия
безгранична**

Мисичук Сергей, Челябинск

**Мне запомнился красивый цвет
кристаллов**

Тесленко Иван, Кузбасс





Музей художественного стекла на Елагином острове

Власова Елена Афанасьевна

искусствовед, сотрудник Музея художественного стекла ЕОДМ

История стекольного производства на берегах Невы насчитывает несколько столетий. В XVIII веке в Петербургской губернии работают Ямбургский, Жабинский, Потемкинский стекольные заводы. Великий русский ученый М.Л. Ломоносов проводит четыре тысячи опытов, исследуя химические свойства стекла. На фабрике в Усть-Рудице выпускают бисер, стеклярус, производят смальту богатейшей цветовой палитры для создания мозаик. В 1792 году в Санкт-Петербурге появляется Императорский стеклянный завод, ассортимент продукции которого достаточно широк – от создания тончайших изделий из цветного стекла до монументальных хрустальных ваз, люстр, канделябров, украшающих царские дворцы. К сожалению, революция 1917 года и гражданская война стали причиной закрытия Императорского завода. И, казалось, не быть больше Петербургу законодателем стекольной моды.

Но в 1940 году благодаря скульптору, народному художнику СССР В. И. Мухиной, академику Н. Н. Качалову и писателю А. Н. Толстому на базе Ленинградской государственной зеркальной фабрики был открыт экспериментальный цех по производству изделий из стекла. Он и стал основой для созданного впоследствии Ленинградского завода художественного стекла (ЛЗХС), который долгие годы являлся эталонным предприятием СССР по выпуску образцов для серийного производства, а также уникальных выставочных произведений искусства. Многие художники ЛЗХС снискали признание на родине и за рубежом. При активном участии искусствоведа М. М. Дубовой на ЛЗХС был создан музей, чья коллекция стекольных изделий советского периода насчитывала семь тысяч экспонатов. После закрытия завода в перестройку в 1997 г. огромными стараниями главного художника завода Н. М. Гончаровой при поддержке Комитета по культуре Санкт-Петербурга и Комитета по государственному контролю, использованию и охране памятников истории и культуры коллекция была передана в Елагиноостровский дворец-музей (ЕОДМ).



Ю.А.Мунтян. Ваза
Ленинградская. 1958

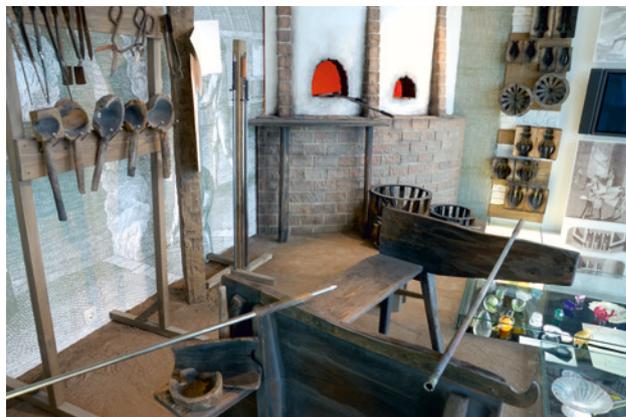
Это послужило основой для создания Музея художественного стекла в Санкт-Петербурге на Елагином острове в Оранжерейном корпусе, спроектированном в первой четверти XIX в. архитектором Карлом Росси. К слову сказать, одно время он был инвентором, или современным языком - главным художником Императорского стеклянного завода. Музей стал объединяющим центром для художников, музейных работников, преподавателей вузов, студентов и всех, кто занимается данным материалом.

При участии заведующей музеем Т. А. Ершовой, ведущего научного сотрудника ЕОДМ Е. А. Власовой, главного художника ЛЗХС Н. М. Гончаровой, заведующего кафедрой художественной керамики и стекла СПВХПА им. А. Л. Штиглица И. Б. Томского была разработана научная концепция музея художественного стекла. На ее основе в архитектурной мастерской З. А. Фроловой ООО Санкт-Петербургского института архитектуры под руководством генерального директора О. С. Романова создан архитектурный проект музея.

В экспозицию мы проходим через портал, инсталлирующий печи, где в заводских условиях при температуре от 1200 до 2000 градусов варится стекло.



А. А. Аствацатурьян. Декоративная композиция Полет. 1972



Зона горячей выработки стекла

Центральный зал имеет несколько экспозиционных разделов. Первый из них дает представление о горячей выработке стекла. В нем демонстрируется горшковая печь, кресло мастера, инструменты – трубки для выдувания, ковши-катальники, ножницы для отрезания стекольной массы, щипцы, а также деревянные и металлические формы. В витринах показаны образцы гутного производства. Особенно замечателен по цветовой выразительности сервиз В. П. Жохова "Мария Стюарт". Во втором разделе рассказывается о способах холодной обработки стекла. Изделие может оформляться посредством гравировки, резьбы, гранения, травления, шлифовки, полировки. Роспись золотом или эмалевыми красками также является традиционным способом декора стекольных блюд, чаш, бокалов, кубков и т.д. В наше время широко используется прием нанесения рисунка на поверхность стекол, зеркал с помощью пескоструйной обработки, примером чему служит ширма-перегородка с изобразительными вставками, выполненными художником Е. Б. Панкратовой.

В древнем Риме, позднее в Византии особой популярностью пользовались мозаики. "Вечные картины", как часто их называют, живут тысячелетиями. В зоне «холодной обработки стекла» представлены образцы смальт, инструменты для работы, фрагмент наборной мозаики для станции метро Звенигородская. Как и в данном случае, автором многих мозаик



Зона холодной обработки стекла

петербургского метрополитена является академик Российской Академии художеств, народный художник России А. К. Быстров.

История европейских витражей уходит корнями в средневековье. Окна готических храмов пропускают божественный свет в пространство церквей. В интерьерах дворцов и частных домов также широко используются витражи. На рубеже XIX – XX вв. и в XXI в. витраж активно востребован. Как создаются подобные произведения, наглядно показано в экспозиции «холодная обработка стекла».

В витринах центрального зала музея представлены знаковые для ЛЗХС произведения, как например, «Торс девушки» В. И. Мухиной 1949 г., уникальная по масштабу, сложности технического исполнения, совершенству художественного решения стеклянная скульптура. Из произведений 1950-х гг. стоит отметить вазу Ю. А. Мунтяна «Ленинградская» – дань сталинскому ампиру. Торшер Х. Пыльд – яркий образец парадных интерьерных светильников советской эпохи. Мощь техногенного века, романтика первых космических стартов вдохновили А. А. Аствацатурьяна на создание динамичных, образных композиции «Полет», «Восход». Работа «Гололед» Н. М. Гончаровой – воплощение звонких весенних потоков талой воды в прозрачном, сияющем хрустале.

Западная галерея музея, «черный зал», также разделена на тематические пространства. В начале

экспозиции представлены различные приемы декорирования стекла. Довоенные художники А. А. Успенский, Н. А. Тырса проектировали функциональные предметы, поднимая их до уровня художественных произведений. Изделия отличаются продуманностью силуэтов, пропорций, ясностью форм. Для декорирования применяются старинные приемы – кракле, гравировка, иризация. Использование филиграни придает особое очарование вазам А. Успенского. Технику изготовления изделий с венецианской нитью возродил стекольных дел мастер-виртуоз М. С. Вертузаев, он же внедрил ее на ленинградском производстве. Позднее данной техникой овладел его племянник высококлассный стеклодув Б. А. Еремин.



В.И.Мухина. Торс. 1949



Л.Д. Смирнова. Ваза Цветок. 1955

Основы ленинградской художественной школы закладывала В. И. Мухина. Будучи скульптором, она видела форму цельно, монументально, мощно. Вазы, представленные в экспозиции, отличаются всеми перечисленными свойствами. А в ее скульптурной композиции «Ветер» чувствуется характер времени – свободы, романтики, обновления послевоенной жизни. Продолжением скульптурных экспериментов в стекле стала анималистическая пластика А. Э. Сыловой.

Ваза «Цветок» Л. Д. Смирновой – образец масштабной составной формы, в декоре использованы алмазная и широкая грани, сложная цветовая палитра. Для 1950-х годов свойственно влияние народного искусства на формообразование, мотивы и приемы декорирования стекла.

Во втором разделе «черного зала» экспонируется цветное стекло. В 1940-50-х гг. выпускается большое количество нарядной сортовой посуды. Блюда, вазы, наборы для вина и воды, графины должны были украшать дом и радовать человека. В моде многослойное стекло. Снимая травлением, абразивными инструментами один слой за другим,

мастер открывал красоту переходов одного цвета к другому. Примерами служат многочисленные туалетные наборы, флаконы, пудреницы, вазы, конфетницы Б. А. Смирнова, Э. М. Криммера, Ю. А. Мунтяна. Знаковым цветом в советском стекле становится золотой рубин, придающий пафосность и парадность изделиям. Убедительно он звучит в произведениях Е. В. Яновской, Л. Юрген, Н. М. Гончаровой.

Со второй половины 1960-х годов основной материал, с которым работает Ленинградский завод, хрусталь. По-прежнему идет выпуск сортового стекла. Хрусталь требует силуэта, точной, продуманной архитектоники формы. Он обладает оптическими свойствами, глубиной, и с этим нужно уметь работать, чувствовать, выявлять и управлять эффектами. В произведениях массового, штучного производства Е. В. Яновской все это присутствует. В третьем разделе представлены лучшие образцы ассортиментного ряда: наборы для воды, вина, блюда, подарочные и сувенирные кубки. По заказам ЦК КПСС, ВЦСПС проектируются и выпускаются сервизы, как пример «Восточный мотив» Ю. М. Бякова, и формой, и декором соответствующий своему названию. Продуман в восточной стилистике силуэт графинов, рюмок, бокалов, ваз. Искусно награвирована виноградная лоза, а алмазная грань подчеркивает сияние хрустала. Сервиз «Нектар» Л. Смирновой нежен и деликатен в оформлении, в форме предметов прочитываются традиции русского стеклоделия XIX в. Любимым приемом оформления стекольных изделий у Л. Смирновой является использование маленьких оптических линзочек, что множит преломления отражающихся в них граней, создает затейливую световую игру, как в сервизе «Свадебный». Набор «Менуэт» О. Б. Киричек изящен, а формой и отделкой напоминает века минувшие – банты, гирлянды и кринолины дам.

Особые художественные поиски были связаны с подарочными кубками, графинами, бокалами. А. М. Остроумов активно использует при отделке предметов широкую вертикальную грань, шлифовку, полировку. Его изделия строги, гармоничны, целостны.

Четвертый раздел – авторское стекло художников ЛЗХС. Особое место занимает композиция Б. Смирнова «Стеклодувы». Образ точно и емко выражен в форме сосудов, действиях стеклодувов. Органика содержательного и художественного решения поразительна. Работы Б. Смирнова стали смелым шагом в авторское стекло, в создание уникальных значительных выставочных образцов. Определили выход стекла из только утилитарного, декоративно-прикладного назначения в свободное, масштабное, творческое движение. Работа «Тройка» Ю. Бякова – концептуальное развитие идей Б. Смирнова, вызвавшая немало споров своей антифункциональностью и получившая в профессиональной среде новое определение «буря в стакане воды». Подобные поиски открывали путь к свободе творчества в декоративно-прикладном искусстве. Композиция Н. Гончаровой «За далью даль» представляет собой сияющий гранями хрусталя кристалл, «Арабеск» построен на контрасте архитектурного объема и живописного эффектного решения опоры. Холод матовой поверхности форм диссонирует с теплом медного рубина внутри. Л. Юрген вдохновляют природные мотивы, так появляются произведения: «Букет маме», композиция «Папоротник» с великолепной гравировкой, вазы «Хризантемы» с искусно разработанной и выполненной алмазной гранью, «Дары осени» с остроумным решением яблок, лежащих внутри стекольных корзин. Творчество Н. Б. Тихомировой связано с экспериментами в горячем стекле по созданию новых пластических форм. В композициях «Мираж», «Морская фантазия» и «Морская» автор работает с объемами,



Ю.М. Бяков. Тройка. 1968



Е.В. Яновская. Композиция Русь. 1976

цветом, гравировать хрусталь с помощью пескоструя, использует алмазную грань. Добивается тончайших переходов от прозрачного к насыщенному матовому тону. С помощью совмещения внутренних и внешних объемов достигает фантастической глубины стекольного пространства.

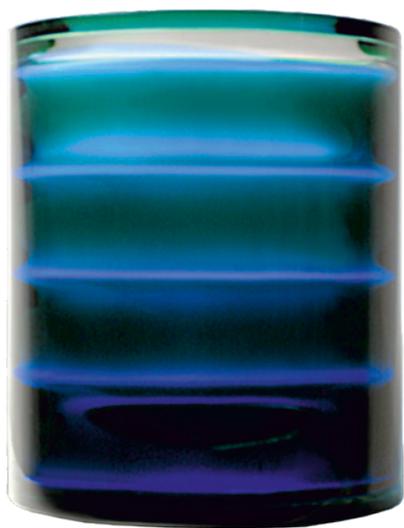
Творчество А. А. Лавровой характеризует поиск нового, проба различных приемов работы с хрусталем в цвете, в формах, в истоках образов от историзма, до новаций Нового времени. Простота и одновременно нестандартность художественных решений делает ее образы необычными, запоминающимися, как композиции «Трава забвения», «Ускорение».

«Галатhea» А. Остроумова – следующий этап создания скульптурной формы в художественном стекле способом тиходутого выдувания. Ваза А. Аствацатурьяна «Нептун» уникальна как технологией исполнения, так и завораживающим, таинственно меняющимся кобальтово-зеленым цветом. Композиции Ю. Бякова часто сложносоставные, с интересной фактурой стекол, с ручной авторской гравировкой, например, «Музыка» – возвышенный образ, точно воплощенный художником в материале. Античные мотивы, археологические находки дали повод

для создания О. Киричек композиции «Херсонес». Набор того же автора «Супрематический» – творческое осмысление наследия К. Малевича в контексте художественного стекла.

Восточная галерея Оранжевого корпуса, «белый зал», предназначена для временных экспозиций. В 2010 году, когда Музей художественного стекла впервые был открыт для посетителей, в ней проходила выставка «Новых поступлений» из фондов ЕОДМ. За последнее десятилетие музей активно пополняет данный фонд, и теперь в собрании находятся замечательные образцы западноевропейского, русского художественного стекла, авторское стекло современных художников России.

Творчество В. Я. Шевченко давно признано в профессиональном мире искусств. Многогранный талант автора воплотился в разнообразии созданных им произведений. Декоративной выразительностью, необычностью стекольной формы, яркостью цвета запомнится зрителям композиция «В парке». «Слово о полку Игореве» того же мастера емкий, знаковый образ – памятник русским воинам. Нарядный набор О. М. Кобылинской «Павлин» привлекает изысканностью цвета и эффектным



А.А.Аствацатурьян. Ваза Нептун. 1968



Ю.М.Бяков. Музыка.1972

лепным декором. Многопредметная композиция «Русское поле» В. П. Жохова снискала признание итальянских мастеров, была награждена дипломом Международной выставки за оригинальность исполнения. Произведения Б. В. Федорова полны страсти, напора, эмоциональной энергии. Его скульптура «НОРД-ОСТ» выразительна, образно остра, рождена на одном дыхании, а «Ветры ледяные» – динамичная свободная стекольная импровизация. «Раздевающаяся» Ф. Ибрагимова зачаровывает своей поэтикой и пластикой.

Возможности свободного выдувания раскрываются в композиции «Ледниковый период» А. С. Курилова. Талантливо работает в оптическом стекле художник-гравёр А. Ф. Фокин. Созданные им произведения – «Ворона», «Деревенские весельчаки», «Пейзаж с упавшим деревом» – подобны маленьким новеллам: в них есть история, есть что-то недосказанное, поэтика безлюдных пейзажей и пространств. Художники Е. В. Лаврищева и В. К. Маковецкий представлены в музее декоративной формой «Охота на единорога», привлекающей красотой сложного в структурах шлифованного и полированного стекла, а также набором «Галантные сцены», в котором проявляется их виртуозный талант исторических импровизаций и гравёрного мастерства. Композиции Н. П. Малевской

«Дракон» и Ю. М. Манэлиса «Бунт» - драматичное воплощение перестроечных процессов – закрытия стекольных заводов, потери производственных баз для работы – все это выразилось в созданных образах. Гротескная аллегория «Стог сена» (по И. Босху) Н. В. Воликовой и Т. Н. Новиковой наводит на размышление о вечной теме человеческих пороков и страстей.

На смену заводскому производству пришло студийное. Одна из самых популярных ныне техник – спекание. К данному направлению относятся работы А. А. Иванова, Г. А. Ивановой, И. В. Суворовой.

Идет время. Музей развивается, на 2024 год стекольная коллекция насчитывает более восьми тысяч экспонатов. В неё вошли новые яркие талантливые и широко известные имена в современном

стекле: Л. И. Савельева, В. С. Муратов, С. Г. Рязанова, Л. В. Урядова, Е. Ю. Есикова, К. Н. Литвин, В. П. Самошкина, Ю. Н. Мерзликина, А. Н. Криволапов, А. А. Ширинская, И. Н. Родионова, И. А. Иванова и другие. Открыт еще один раздел в северной анфиладе Музея художественного стекла. В нем демонстрируются новые поступления – дары и закупки музея. Это работы ведущих художников страны, выполненные в разное время на стекольных заводах СССР, России. Экспозиция разнообразна по манерам, приемам работы авторов и созданным ими образам.

Мы думаем, что Музей художественного стекла интересен не только любителям стекла, но и художникам, творящим в огне стекольных печей хрупкую и кристально чистую красоту.



Н.Гончарова. Композиция За далью даль



Уран и атомная энергия в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович

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

Уран был открыт еще в конце XVIII века, однако его бурная история началась только спустя 100 с лишним лет, после открытия радиоактивности. Уран – самый распространенный на Земле радиоактивный элемент. В земной коре его в тысячу раз больше, чем золота, в 30 раз больше, чем серебра и почти столько же, сколько свинца и цинка. Он входит в состав около 200 различных минералов. Месторождения урана открыты более чем в 40 странах мира, а запасы урана в них оцениваются в 30-40 млн т. Больше всего урана в Австралии (27% мировых запасов), Казахстане (17%), Канаде (15%), ЮАР (11%). Россия с 5% занимает 7-е место.

На канадской марке (1) изображена кристаллическая структура минерала уранинита UO_{2+x} – одного из важнейших природных источников урана. Марка (2) изображает залежи урановой руды в чешском городе Яхимове. Он интересен тем, что после Второй Мировой войны оказался в советской зоне влияния и уран оттуда использовался для изготовления первой советской атомной бомбы, которая была испытана в 1949 году. Юбилей производства урана отмечен на марке ЮАР (3) – страны, очень богатой природными ресурсами и, в частности, ураном.

В природе уран находится в виде трех изотопов. Самый распространенный – уран-238, он является и самым долгоживущим, его период полураспада составляет 4.5 млрд лет. Это означает, что за время существования Земли распалось лишь около половины первоначального количества урана. Продукты распада урана-238 образуют длинный ряд радиоактивных элементов (ряд радия, или ряд $4n+2$), включающий 19 нуклидов и заканчивающийся свинцом-206. Эти нуклиды находятся с родоначальником ряда в вековом равновесии, поэтому присутствуют во всех природных минералах урана. Именно богатый состав минералов урана послужил источником многих выдающихся открытий в области строения атома.



Рис. 1. Канада, 1980. Урановые ресурсы



Рис. 2. Чехословакия, 1966. Яхимов – колыбель атомного века



Рис. 3. ЮАР, 1977. 25 лет производству урана

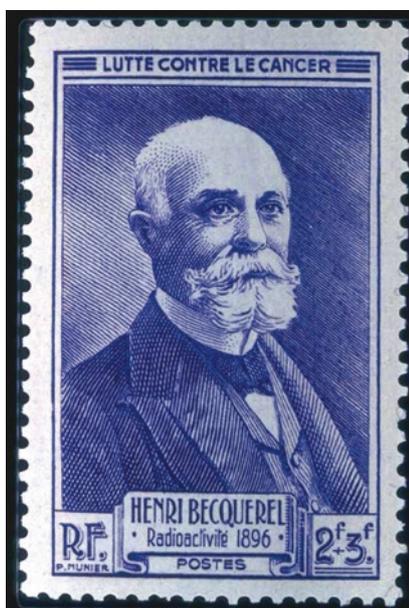


Рис. 4. Франция, 1946. Анри Беккерель, 50 лет открытия радиоактивности



Рис. 5. Габон, 2014. Радиоактивность, из серии "Великие первооткрыватели"



Рис. 6. Польша, 1998. 100 лет открытию радия и полония

Так, в 1896 г. Анри Беккерель ((4), (5)) открыл явление естественной радиоактивности, случайно обнаружив, что урановый минерал испускает какие-то лучи даже в отсутствие солнечного света, в полной темноте. Пьер и Мария Кюри ((6), (7)), пытаясь понять природу радиоактивности, изучали различные минералы урана и обнаружили, что минерал урановая смолка (уранинит (1)), полученный из одного из месторождений в Чехии, в 4 раза более радиоактивен, чем сам уран. Предположив, что эта активность вызвана примесями посторонних веществ, супруги Кюри смогли выделить эти примеси и открыли два новых элемента – полоний и радий. Чтобы получить одну десятую грамма хлорида радия им пришлось переработать целую тонну урановой руды!

Именно на ядрах урана в 1938 году было открыто принципиально новое явление – деление тяжелых ядер под действием медленных нейтронов. Авторы открытия – Отто Ган и Фриц Штрассман, теоретическое объяснение принадлежит Лизе Мейтнер (8). Оказалось, что реакция деления экзотермична и имеет цепной характер, что, в зависимости от условий может приводить к контролируемому или неконтролируемому выделению энергии. Первое явление используется в мирных целях, для производства электроэнергии на АЭС, в энергетических установках ледоколов и подводных лодок, а второе служит основой ядерного оружия.

Первая в мире АЭС была подключена к электрической сети в нашей стране, в г. Обнинске (Калужская область) в 1954 году. Этому эпохальному событию, ознаменовавшему начало мирного применения атомной энергии, была посвящена целая серия из трех марок (9). На них изображены здание АЭС и "сердце" станции – атомный реактор, точнее, его



Рис. 7. Франция, 2011. Международный год химии



Рис. 8. Австрия, 1978. 100 лет со дня рождения Лизы Мейтнер



Рис. 9. СССР, 1955. Атомная энергия на службе народу

верхняя часть. В России считают атомные электростанции одним из самых перспективных источников энергии. Доля электричества, производимого на АЭС, в России составляет 19% и она, безусловно, будет возрастать. 75-летию атомной промышленности России посвящена марка (10), на которой фоном показаны достижения отрасли: АЭС, атомный ледокол и атомная подводная лодка. Первая советская атомная подводная лодка с ядерным реактором "Ленинский комсомол" (название отражает характер советского времени) изображена на марке 1970 года (11). Она интересна тем, что во время службы дважды прошла подо льдами Северного ледовитого океана, а в 1962 году всплыла около северного полюса. Сейчас эту подводную лодку можно посмотреть вживую, как снаружи, так и изнутри, в Музее военно-морской славы в Кронштадте. Ее размеры производят сильное впечатление.

Говоря об уране, нельзя обойти тему ядерного оружия. Первая ядерная бомба была создана в США в 1945 году самыми выдающимися учеными и инженерами своего времени, которых американцы собрали со всего мира. Советский Союз начал разработку своей ядерной программы с большим опозданием, но нам удалось сильно сэкономить время на исследования за счет эффективной работы разведки. Говоря по-простому, часть ядерных секретов была удачно позаимствована у США. Заслуги "ядерных шпионов" увековечены на марках России 1998 года (12). Советской ядерной программой – сначала военной, а затем и мирной руководил выдающийся физик Игорь Васильевич Курчатов (13). Под его руководством в СССР был сооружен ядерный реактор Ф-1 (изображен на марке (13)), в котором в 1946 году была реализована первая в Европе самоподдерживающаяся цепная реакция деления урана. Огромный вклад в создание ядерного щита России внесли другие знаменитые физики – академики Я.Б.Зельдович (14), Ю.Б.Харитон (15) и А.П.Александров (16). Каждый из них за заслуги перед Родиной был трижды удостоен высокого звания Героя социалистического труда. Бла-



Рис. 10. Россия, 2020. 75 лет атомной промышленности России



Рис. 11. СССР, 1970. Атомная подводная лодка "Ленинский комсомол"



Рис. 12. Россия, 1998. Моррис Коэн, марка из серии "Разведчики. Герои России"



Рис. 13. Россия, 2003. 100 лет со дня рождения И.В. Курчатова



Рис. 14. Россия, 2014. 100 лет со дня рождения Я.Б. Зельдовича



Рис. 17. США, 1999. Американское стекло

годаря этим людям было не только создано советское ядерное оружие, но и была заложена основа атомной энергетики, в которой наша страна с тех пор и по настоящее время является одним из мировых лидеров.

В заключение снова вернемся в город Яхимов. Еще с конца Средних веков там производили урановое стекло (тогда еще не знали, что оно так называется, а просто использовали добываемую руду как добавки к стеклу). Оно отличается красивым цветом, обычно зеленоватым, высоким коэффициентом преломления и яркой флуоресценцией при УФ облучении. Эти свойства сильно зависят от процента урана и от состава других компонентов стекла. Производилось урановое стекло и в России. Особенно популярным было урановое стекло в США в довоенные годы (17), тогда его называли "депрессивным" (почему?). Во время войны его производство прекратили, потому что все запасы урана были конфискованы для атомного проекта. Потом производство возобновили, вплоть до 2000-х годов. Изделия из уранового стекла можно купить и сейчас – на аукционах и в антикварных магазинах. Оно слабо радиоактивно, но вполне безопасно, особенно если для производства использовался уран, очищенный от продуктов его радиоактивного распада. Однако, в пищевых целях такое стекло использовать не стоит, чтобы входящий в его состав уран не попадал в организм.

Вопросы.

1. На марке Габона изображена единица измерения Bq. Что она означает и что измеряет?
2. Один из природных изотопов урана находится в вековом равновесии с ураном-238. Какой это изотоп?
3. Природный уран содержит 99.27 ат.% ^{238}U (период полураспада 4.47 млрд лет) и 0.72% ^{235}U (период полураспада 713 млн лет). Сколько лет назад в природном уране было 3% ^{235}U ?
4. Урановое стекло содержит 2.70% UO_3 по массе. Пепельница из такого стекла весит 300 г. Рассчитайте активность пепельницы (в Бк), считая, что она вызвана только ураном-238.



Рис. 15. Россия, 2004. 100 лет со дня рождения Ю.Б. Харитона



Рис. 16. Россия, 2003. 100 лет со дня рождения А.П. Александрова

Ответы и решения

Задачи МХО-2024.

Еремин Вадим
Владимирович

- 1.1. 51%.
1.2. 5.5 кг.
1.3. 96600 кг.
1.4. $K_1 = 2.3 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 1.1 \cdot 10^{-2}$.

- 5.2. **A** – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$,
B – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
C – KMnO_4 , **D** – $\text{Cu}(\text{OH})_2$,
E – NH_4MnO_4 , **F** – NH_4NO_3 ,
G – CuMn_2O_4

Задачи преподавателей и стажёров

Задача 1. Клетки из атомов

Курамшин Булат Камилевич

X – $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **Y** – $\text{Cr}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$, **Z** – $\text{Cr}_{12}\text{S}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}$.

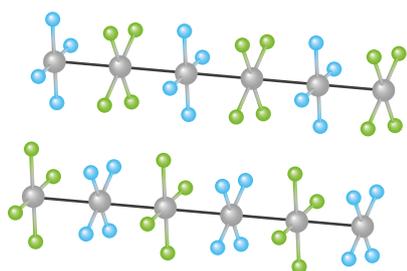
Задача 2. Птица в клетке

Мионов Владимир
Александрович

A – $\text{H}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой Кеггина, где внутренняя тетраэдрическая полость занята двумя атомами водорода. Анион шестизарядный, потому что оставшиеся два водорода находятся внутри полиметаллического каркаса.

Задача 3. Тяжёлый металл в медицине

Карпицкая Дарья Олеговна



- $M(\text{A}) = 415.09$ г/моль
 - A:** $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, **Б:** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, **В:** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
 - B₁** – цисплатин **B₂** – трансплатин
-
- $K = 0.02$
 - $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] + 2\text{KCl}$
 - Люминесценция (фотолуминесценция) – нетепловое свечение вещества (вызванное возбуждением его светом в видимом диапазоне).



Платина в степени окисления +2 имеет электронную конфигурацию d^8 и образует плоскоквадратные комплексы. В такой геометрии вырожденные по энергии d уровни расщепляются: энергия d_{z^2} понижается, а $d_{x^2-y^2}$ – увеличивается, она становится разрыхляющей. Это значит, что её заселение способствует удлинению связей между платиной и лигандом, избыточная энергия сбрасывается в виде тепла и тратится на различные виды движения молекул. Органический лиганд – более сильного поля, то есть он сильнее раздвигает электронные уровни, делая переходы без излучения между ними маловероятными. В таком комплексе излучательные переходы происходят внутри

лиганда и между металлом и лигандом, так как соответствующие энергетические уровни оказываются низшими свободными

7. Более красная = больше длина волны = меньше энергия.

Излучательный переход происходит между орбиталью лиганда и основным состоянием (как правило, d -орбиталь платины), то есть нужно понизить орбиталь лиганда или повысить орбиталь металла. Однако нужно помнить, что смещение уровней может привести к возникновению пересечений и безызлучательной релаксации, в связи с чем это нужно делать осторожно.

Задачи выпускников и участников химических программ

Задача 1. Доставьте ваши калькуляторы Руренко Владимир

A	B	C	D	E	F
$Pb_{12}O_{17}$	$Pb_{12}O_{19}$	PbO_2	Pb_3O_4	PbO	Pb_2O_3
условие 1	условие 2	условие 3	условие 4	условие 5	условие 6
CH_3COOH, O_2	$CaOCl_2$	NH_4Cl, Cl_2	CH_3COOH (л)	NaN_3	$Na, C_2H_5Cl^*$

*используется сплав свинца и натрия в мольном соотношении 1:4.
С этим сплавом реагирует 4 эквивалента этилхлорида

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	
$Pb(CH_3COO)_2$	$PbCl_2$	$(NH_4)_2[PbCl_6]$	$PbCl_4$	$PbOCl_2$	PbP_2O_7	$Pb(CH_3COO)_4$	
X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	X_{12}	X_{13}		
K_3HPbF_8	$Pb(HPO_4)_2$	$H_2[Pb(HSeO_4)_6]$	$H_2[Pb(FSO_3)_6]$	$Pb(NO_3)_2$	$Pb(OH)_2$		
X_{14}	X_{15}	X_{16}	X_{17}	X_{18}	X_{19}	X_{20}	X_{21}
$Cs_2[Pb(OH)_4]$	$PbSO_4$	$Pb(N_3)_2$	PbF_2	PbF_4	$Pb(SO_4)_2$	$K_2[Pb(SO_4)_3]$	$Pb(C_2H_5)_4$

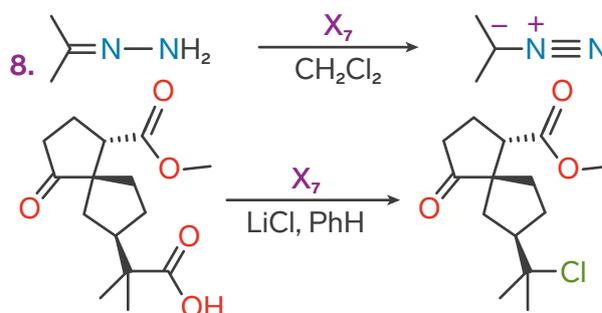
4. В состав этого вещества входят катионы калия, гексафтороплюмбат(IV)-анион и гидрофторид-анион в соотношении 3:1:1

5. Азид свинца(II) используется в качестве детонатора

6.
 $[Pb^{2+}]_{\text{катод}} = (K_s(PbCl_2)/4)^{1/3} = (1.7 \cdot 10^{-5}/4)^{1/3} = 1.62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 $[Pb^{2+}]_{\text{анод}} = (K_s(PbSO_4))^{1/2} = (1.7 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1.304 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0.0591/2 \cdot \lg(1.62 \cdot 10^{-2} / 1.304 \cdot 10^{-4}) = 0.062 \text{ В}$$

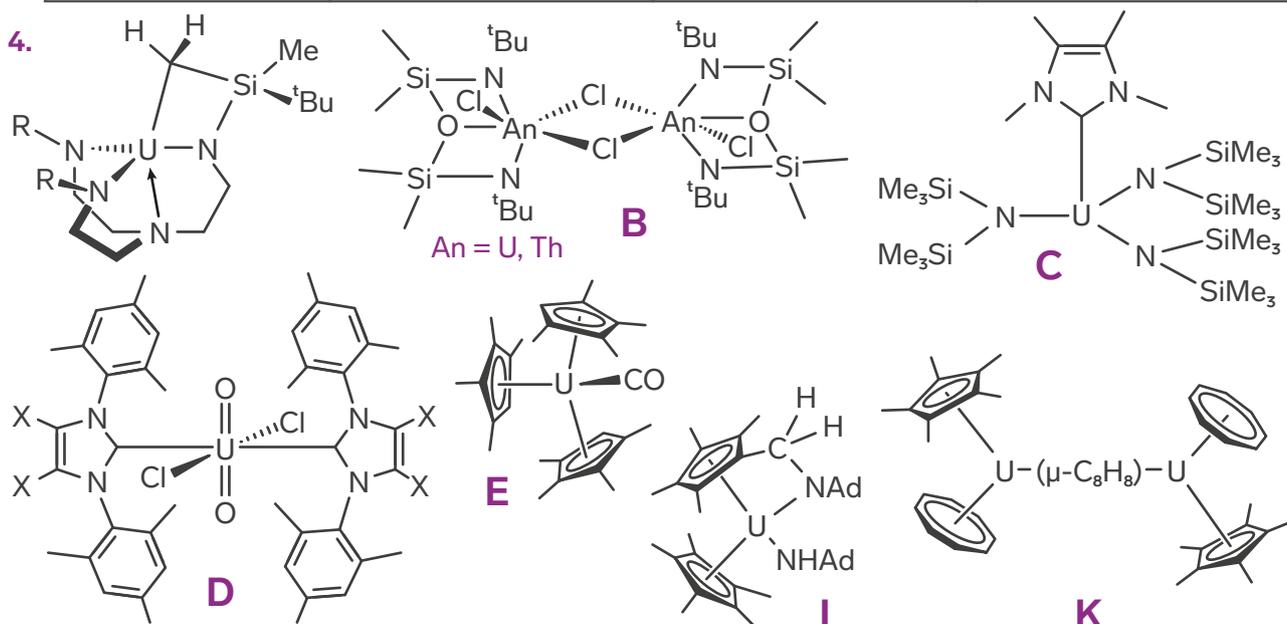
7. $1/R_{\text{экв}} = 1/0.56 + 1/0.78$
 $R_{\text{экв}} = 0.33 \text{ Ом}$
 $I = E \cdot N_{\text{источников}} / R_{\text{экв}}$
 $N_{\text{источников}} = I \cdot R / E = 0.56 \cdot 0.33 / 0.062 = 2.981 \approx$
 ≈ 3 оказываются низшими свободными



Задача 2. Новые соединения урана Эфендиев Расул

1. В газовой фазе такое КЧ достигается за счет тридентантных BH_4^- . КЧ 14 достигается за счет 2 тридентантных и 4 мостиковых бидентантных BH_4^- .
2. Использовать RBH_3^- , чтобы предотвратить возможность полимеризации.

3.	251.2	231.5	131.6	117.8
	U-B	U-H(мостик)	B-H(мостик)	B-H

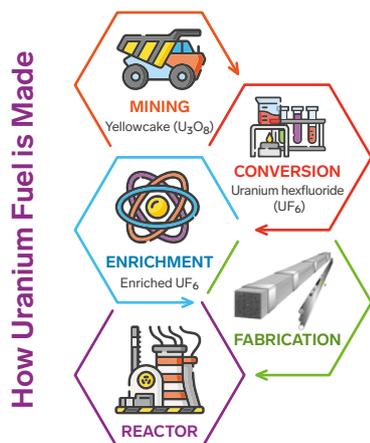


2. **A** – $[\text{K}(\text{PhMe})][\text{U}(\text{bit}-\text{NN}')_3]$ **F** – цикло- $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{TMS})\text{U}(\mu-\text{O})_3]$,
G – $(\mu-\text{O})[\text{Cp}_3\text{U}]_2$, **H** – $(\mu-\text{O})[\text{Cp}_2^*\text{U}]_2$, **J** – $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{U}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$.

Уран и атомная энергия в филателии

1. Бк = 1 расп/с.
2. ^{234}U – член радиоактивного ряда $4n+2$, который начинается с ^{238}U .
3. 1.77 млрд лет назад.
4. 83800 Бк – всего в 10 раз больше естественной активности человеческого организма.

CHemistry EN



How Uranium Fuel is Made

Conversion of U_3O_8 into UF_6 :

Milled uranium ore (U_3O_8) or "yellowcake" is dissolved in nitric acid, yielding a solution of uranyl nitrate $UO_2(NO_3)_2$. Pure uranyl nitrate is obtained by solvent extraction, then treated with ammonia to produce ammonium diuranate ("ADU", $[NH_4]_2U_2O_7$). Further reduction with hydrogen gives UO_2 , which is converted with hydrofluoric acid (HF) to uranium tetrafluoride, UF_4 . Oxidation with fluorine yields UF_6 .

Ball-and-stick model of the unit cell of uranium hexafluoride. The solid-state structure was determined by neutron diffraction at 77 K and 293 K.



Nerd's joke: Which CAKE is your favorite one? 😊

- | | |
|---|---|
| a). Please provide us with your own answer! | d). Kake (Кейк) - town in Alyaska. |
| b). «Yellowcake» (U_3O_8). | e). Cake pop (modern sweet dessert, мини-тортики на палочке) with K-POP |
| c). No cakes please 😊. "Alenka" chocolate is forever. | |

Vocabulary:

Yellowcake (U_3O_8) mining	Добыча жёлтого кека (тривиальное название U_3O_8 в промышленности) (Добыча урановой руды и переработка этой руды в U_3O_8)
Conversion of U_3O_8 into UF_6	Переработка U_3O_8 в UF_6
Enrichment of ^{235}U isotope in UF_6	Обогащение изотопа урана-235 в соединении UF_6
Fabrication of rods with uranium	Производство урансодержащих стержней
Nuclear reactor	Ядерный реактор
Milled uranium ore	Измельчённая урансодержащая руда
To dissolve	Растворять
solution	раствор
solvent	растворитель
to yield	образовывать (продукт), приводить (к продукту)
80% yield	80% выход (реакции)
To treat	обрабатывать
Reduction	восстановление
Oxydation	окисление
Converted with HF to UF_4	превращена под действием HF в UF_4

В шутку и всерьез

Что может заставить олимпиадника светиться?

- Диплом закла
- Жизнерадостное настроение и радиоактивный настрой
- Хороший преподаватель и результат
- Лампочка во рту
- Имя (только если это Света)
- Флуоресцеин
- Горящий халат
- Нужна всего лишь одна чайная ложка простого советского...
[читать в источнике](#)
- Белый фосфор



На какой бизнес-тренинг следует записаться Урану, чтобы обогатиться?

- На центрифугирование
- На фторирование
- Как не распадаться на части при выполнении задач или курс от Вероники Степановой
- Истории успеха нейтронных звёзд
- «Как найти свой нейтрон?»
- Бизнес тренинг по продаже Барабульки
- Как не стать торием

Анекдот

Если вы встретили бабу с полными ведрами урана — это к обогащению.



