



Образовательный центр «Сириус»

# I Химическая образовательная программа

По итогам конкурсного отбора кандидатами на участие в химической смене стали призеры и победители заключительного и регионального этапов Всероссийской олимпиады школьников по химии 2017 года, а также победители и призеры олимпиад по химии 1-го уровня (Московская олимпиада школьников по химии, Олимпиада МГУ им. М.В. Ломоносова по химии, Интернет-олимпиада «Нанотехнологии – прорыв в будущее», Всесибирская олимпиада). В программу смены были включены теоретические и практические занятия в лабораториях по неорганической, аналитической и органической химии, лекции и семинары ведущих преподавателей, по выбору – участие в выполнении проекта.

Образовательный  
центр «Сириус»

I Химическая  
образовательная  
программа

5 – 26 августа  
2017

Издание подготовлено  
при поддержке  
образовательного  
центра «Сириус»

Главный редактор:  
Андрей Дроздов

Дизайн-макет:  
Святослав Сайко

Вёрстка:  
Святослав Сайко

Иллюстрации:  
Святослав Сайко

Фотографы:  
Алексей Складчиков  
Святослав Сайко

Редакторы:  
Наталия Хлебцевич  
Юрий Андреев

Авторы:  
Андрей Дроздов  
Наталия Хлебцевич  
Станислав Беззубов  
Елизавета Ванюшина  
Вадим Ерёмин  
Елена Карпова  
Елена Юдина  
Юлия Глухова  
Вадим Ерёмин

A 0.1

Содержание

## 5 Мы в Сириусе

- 5 A 1.1 Интервью
- 10 A 1.2 3814 впечатлений
- 12 A 1.3 Сириус – это мы!

## 15 Теория

- 15 B 1.1 Физические методы  
исследования в химии
- 21 B 2.1 Задачи

## 27 Практикум

- 29 C 1.1 Опыты

## 31 Керамика

- 33 D 1.1 Синтез низкоплавких силикатных  
стекол и их использование для  
глазурования керамики
- 38 D 1.2 Образование двумерных  
кристаллов силикатов из высоковязких  
силикатных расплавов.
- 41 D 2.1 Получение надглазурных  
керамических пигментов и красок
- 44 D 2.2 Изучение разных способов  
подглазурной росписи керамики

## А 1.1

## Интервью

Руководитель I химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова  
Андрей Анатольевич Дроздов



Специализированная химическая образовательная программа разработана доцентом А.А. Дроздовым и профессором В. В. Ерёминим. Она объединила 130 школьников из 42 регионов России.

Теоретические и практические занятия в лабораториях по неорганической, аналитической и органической химии, лекции и семинары ведущих преподавателей – в таком режиме школьники провели ближайшие три августовские недели.

Главная цель программы – подготовка ребят к участию во Всероссийской олимпиаде по химии.

Такое мероприятие проходит в Сириусе впервые

Полный текст интервью опубликован на сайте [sochisirius.ru](http://sochisirius.ru)

### – Андрей Анатольевич, как происходил отбор ребят на образовательную программу?

– Это олимпиадная программа, поэтому призеры и победители заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии 2017 года проходили вне конкурса. Для этого был сформирован резерв свободных мест – около 50 человек. Из этих ребят мы сформировали две группы школьников, закончивших девятый и десятый классы. Все остальные претенденты должны были предъявить портфолио, в которых отражены их победы в олимпиадах разного уровня и результаты проектной деятельности. На 130 мест поступило более 500 заявок. Отбор был серьезный и мы старались брать ребят, учитывая специфику регионов, максимально охватив все субъекты РФ.

### – Уровень школьников соответствует заявленному?

– Безусловно. Ребята приехали очень сильные и мотивированные, это сразу стало заметно и на открытии программы, которое состоялось накануне, и на первой лекции, с которой я выступил перед участниками смены.

### – С какой лекцией Вы выступили?

– Она была посвящена неорганическим материалам, как традиционным, так и современным. Тема была выбрана не случайно: хоть программа у нас олимпиадная и направлена на подготовку и углубление знаний по химии, у нее есть своя внутренняя специфика. Эту специфику мы закладываем в практико-ориентированные задачи.



## А 1.1

«Мы вступили в сотрудничество с кафедрой керамики Московской художественно-промышленной академией имени С.Г. Строганова и пригласили сюда керамистов во главе с заведующей кафедрой, профессором Еленой Александровной Юдиной.

Под их руководством некоторые школьники работают в гончарной мастерской, но формованием

самих изделий в основном занимаются специалисты-керамисты.

А вот глазури, пигменты, краски для этих изделий будут делать наши юные химики.»



Руководитель направления «Химия», доктор физико-математических наук, профессор В. В. Ерёмин, лауреат премии президента РФ в области образования

– То есть, текущая программа по химии – самый что ни на есть синтез науки и искусства?

– Именно. Поэтому и лекция моя называлась «Традиционные неорганические материалы – история и современность». В ней я подробно рассказал о керамике, стеклах, о составах наиболее распространенных глазурей и том, как их можно выразить соотношением основных компонентов. Глазури для керамики при обжиге превращаются в стекла, которые растекаются по поверхности изделия и покрывают его тонкой пленкой. Интерес у ребят был неподдельный. Думаю что эксперимент получится интересный.

– Несомненно. А какие темы включает проектная программа?

– Темы четыре: «Нуклеация и рост двумерных кристаллов в высоковязких силикатных расплавах», «Синтез низкоплавких силикатных стекол и их использование для глазурования керамики», «Получение новых керамических пигментов на основе структурного типа шпинели и их применение в декорировании фарфора», «Синтез новых кристаллических фаз со структурой пирохлора и их применение для подглазурной росписи керамики». Получается, в рамках проектной деятельности школьники закрепят знания в области химии и материаловедения.

– Программа насыщенная. Что ждет школьников в конце образовательной программы?

– У нас будет контрольный блок: мы завершим программу итоговой олимпиадой, состоящей из теоретического и экспериментального туров. По ее результатам выстроим рейтинг самых сильных химиков. Также конце программы будет организована выставка-показ препаратов, материалов и изделий, полученных школьниками при выполнении экспериментальной работы в лабораториях.

– Ранее вы говорили, что в помощь школьникам выпустили специальный «решебник».

– Это, скорее, книжка практикума. Ее составили наши педагоги, распечатали и раздали ребятам. Это то пособие, в котором собраны важные темы практических заданий – по нему школьники будут работать в лабораториях. Почти настольная книга юного химика, с которой они смогут подготовиться к олимпиаде.



«Сириус – это удивительное место, где в неформальной атмосфере могут встретиться ученики и преподаватели, обсудить что угодно.

Здесь встречаются увлеченные ребята, которые в обычной жизни могли бы никогда не встретиться.»

Коноплёв Алексей

Москва



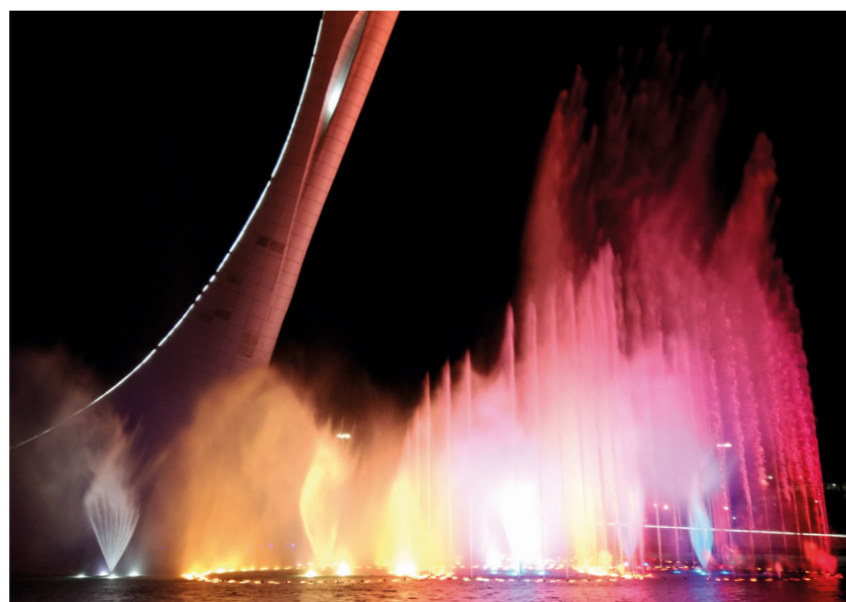
## А 1.2

## 3814 впечатлений



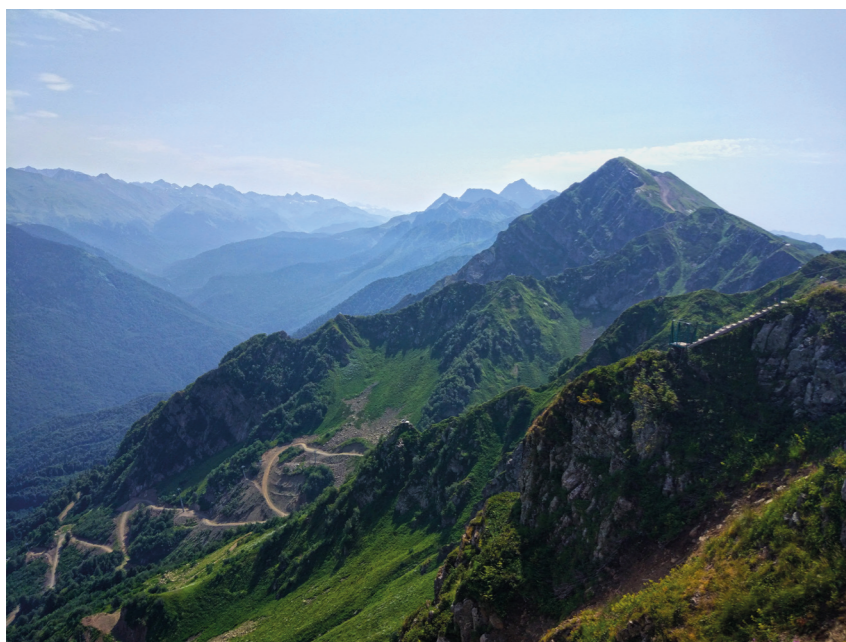
«Самое яркое впечатление от форелевого хозяйства – это момент, когда мы сами кормили янтарных рыб. Они очень красивые.»

Симонова Виктория  
Липецк



«Кроме химии понравилось питание, командная работа и, конечно, кураторы! Восторг, радость, незабываемые поющие фонтаны.»

Аверьянов Илья  
Севастополь

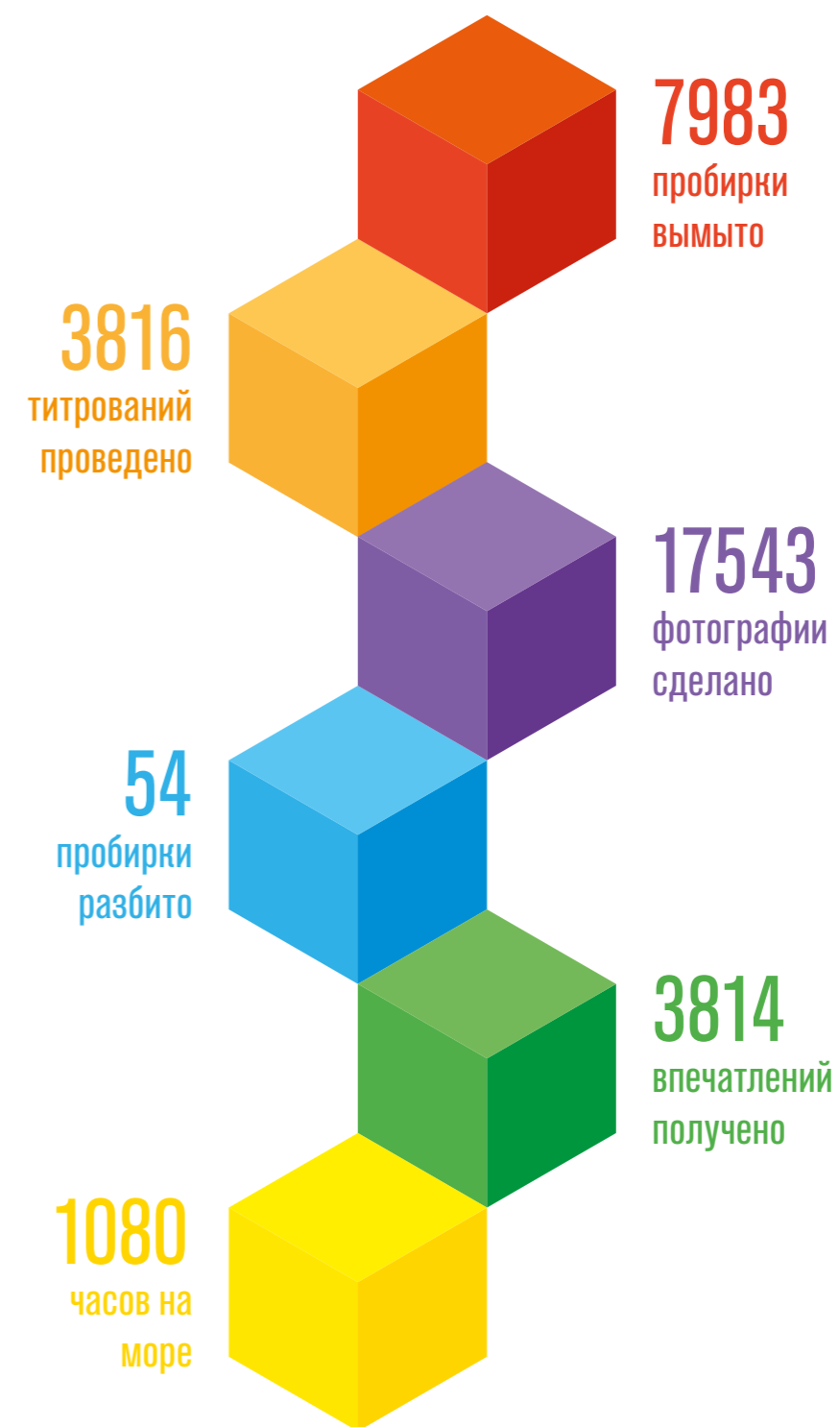


«Смена была полна событий, от которых осталось много впечатлений. Сочи парк, Роза хутор и, конечно, бесподобные горы Кавказа. Я никогда не был в горах поднявшись, это заставило меня иначе взглянуть на мир.»

Орешков Сергей  
Санкт-Петербург

## А 1.2

## Статистика смены





## A 1.3

## Сириус – это мы !



«Ботать! Отдых – бесполезная трата времени, без этого можно прожить!»

Кочмаржин Александр  
Казань

«Сириус предоставляет возможность развивать себя во всем: учебе, спорте, творчестве. Мне запомнились наши эксперименты в лаборатории. Мы сами собирали свои установки, учились на ошибках.»

Чаплыгин Денис  
Чебоксары

«Понятие «ботан» умерло в двухтысячные. Сейчас тренд совсем другой. Уже не модно быть разгильдяем.»

Величко Арнадий  
Барнаул



«Как я попал в Сириус? Сам в шоке! Я по приколу отправил свои дипломы и вдруг мне пришло приглашение в четырехзвездочный отель с занятиями по химии!»

Сулаев Владимир  
Ижевск



## Б 1.1

## Физические методы

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Преподаватель химической смены,  
научный сотрудник института  
общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова РАН,  
кандидат химических наук  
Беззубов Станислав Игоревич



При решении заданий Всероссийской олимпиады по химии школьники часто сталкиваются с необходимостью идентификации веществ, тщательно зашифрованных авторами задач. В этом нелегком труде юные химики используют свои знания о химических свойствах, цвете, запахе, растворимости и даже времени и месте открытия того или иного соединения.

Для школьников решение подобных качественных задач – это важный элемент в процессе обучения.

В то же время, для профессиональных химиков вопрос об определении состава и строения синтезированного соединения был и остается в высшей степени насущным.

Те экспериментальные данные, которые сегодня помогают школьникам решать качественные задачи, в основном, были добыты химиками девятнадцатого века и впоследствии вошли практически во все учебники по химии. В те времена в арсенале ученых находился, пожалуй, единственный метод определения состава веществ – химический анализ, который, к тому же, иногда оказывался весьма неточным. В связи с этим, рассуждения о строении веществ строились на основании химических свойств и чисто умозрительных соображений. И хотя в истории химии не редки примеры, когда лишь мощь человеческого интеллекта позволила разгадать сокрытые природой тайны, усложнение объектов исследования по мере развития химии значительно ограничило возможности такого подхода. В этой связи, показательна ошибка гениального Л. Полинга (дважды Нобелевский лауреат) при его попытке определить структуру ДНК – только при помощи рентгеноструктурного анализа (мощнейшего метода современной химии) Д. Уотсону и Ф. Крику удалось установить подлинную структуру этого важнейшего вещества.

В настоящее время, химики устанавливают состав, строение и свойства синтезированных соединений по совокупности данных независимых физических методов исследования. Чем сложнее изучаемый объект (вещество), тем более изощренные методы необходимо применять для его идентификации и исследования. Таким образом, в арсенале современного химика есть множество методов, и успех того или иного исследования зависит во многом от того, насколько грамотно будут подобраны методы под конкретный изучаемый объект. Рассмотрим более подробно спектральные методы исследования веществ, как одни из наиболее распространенных и информативных в плане изучения состава и строения анализируемых соединений.

## Б 1.1

Согласно постулатам квантовой механики, система из атомов может существовать лишь в определенных (дискретных) состояниях, которым соответствуют конкретные значения энергии.

Переходы между этими состояниями сопровождаются поглощением или испусканием электромагнитного излучения, длина волны которого связана с разностью энергий этих уровней в соответствии с уравнением Планка:  $\Delta E = E_i - E_j = h\nu$  где  $E_i, E_j$  – энергии уровней, между которыми осуществляется переход,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота излучения. Набор таких дискретных переходов системы при разных энергиях называется спектром.

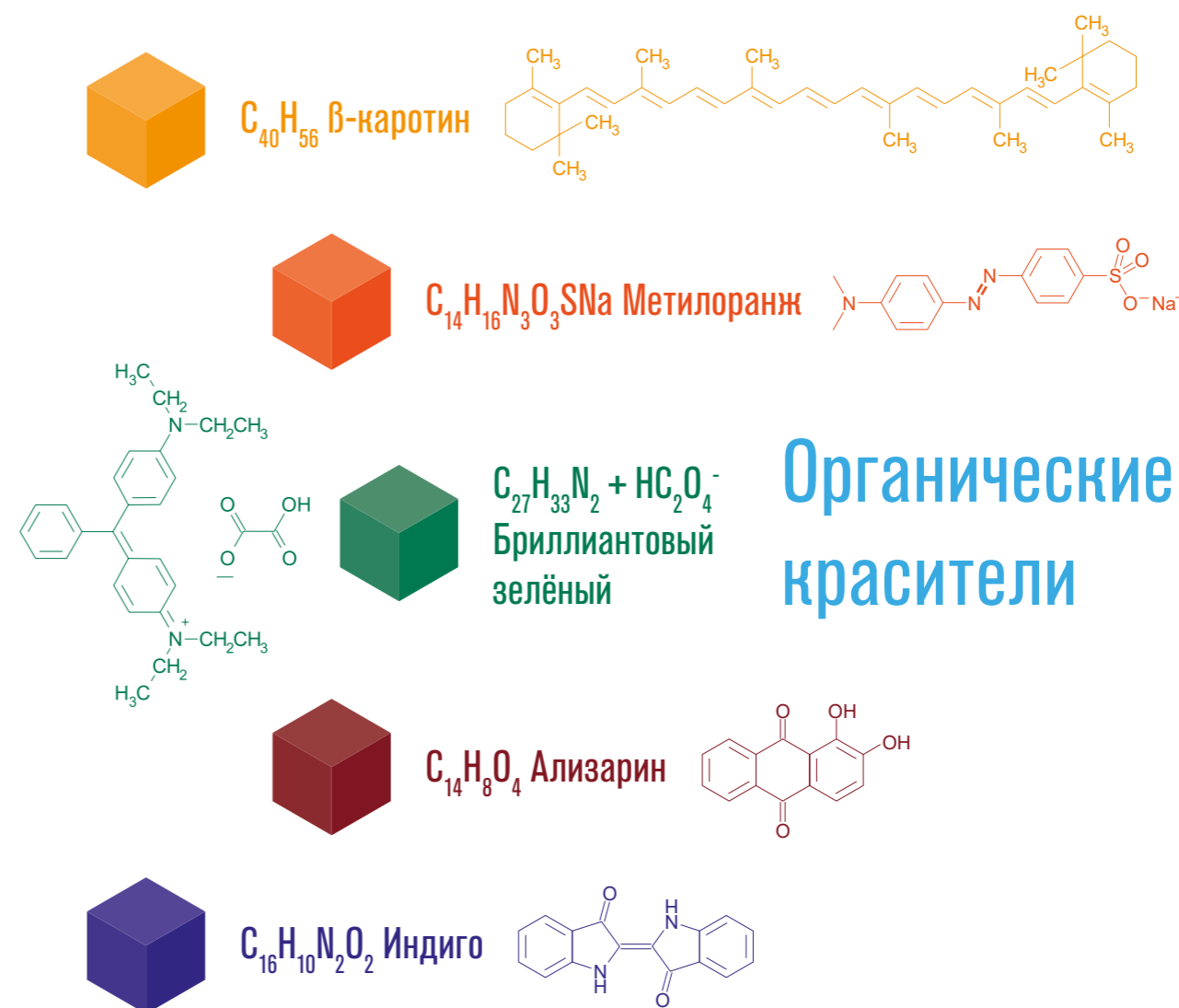
Интересующие химиков системы атомов – это молекулы. Важно понимать, что излучение различной энергии (с разной частотой) может генерировать в молекулах принципиально разные по природе переходы – электронные, колебательные, вращательные и т.д. Каждому типу переходов соответствует свой диапазон значений длин волн, например, видимый свет и УФ-излучение (длина волны 200-800 нм) генерируют переходы между электронными энергетическими уровнями. Для атомов, равно как и для молекул набор этих уровней оказывается характеристичным, а потому электронные спектры атомов и молекул можно использовать в качественном анализе. С самым примитивным вариантом такого анализа школьники, конечно, знакомы – это определение ионов металлов по цвету, в который они окрашивают пламя. Серьезные ученые называют это атомно-эмиссионной спектроскопией. Электронные спектры молекул не так просты, как атомные, так как в молекулах помимо электронных есть еще колебательные и вращательные уровни энергии (ИК-излучение, приводящее к возбуждению колебаний и вращения молекул, соседствует с видимым излучением в спектре). Полосы поглощения в молекулярных спектрах существенно шире, чем в атомных, но все же остаются информативными. Например, в электронных спектрах координационных соединений полосы поглощения, в основном, отвечают переходам электронов между d-орбиталями центрального иона, расщепленными в том или ином лигандном окружении.

Величина расщепления связана с энергией электронных переходов (в простых случаях, например, для акваиона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  энергия перехода попросту равна расщеплению d-орбиталей), а, значит, анализ спектров поглощения комплексов позволяет изучать их электронную структуру и предсказывать свойства. В спектрах органических соединений с кратными связями интенсивно проявляются электронные переходы между связывающими и разрыхляющими  $\pi$ -орбиталями. Установлено, что увеличение количества сопряженных кратных связей (разделенных одной одинарной) приводит к смещению полос поглощения в более длинноволновую область (энергия перехода снижается). Кроме того, если создать большой дипольный момент сопряженной органической молекулы, введя на ее противоположных концах электрон-донорные и акцепторные группы, полосы поглощения в спектре становятся значительно более интенсивными. Эти закономерности подтверждаются на примере природных соединений (например,  $\beta$ -каротин имеет в структуре 11 сопряженных двойных связей), а также используются при создании органических красителей. Наконец, электронная спектроскопия поглощения может быть использована не только в качественном, но и в количественном анализе.

Спектральные методы помимо электронной спектроскопии включают различные виды колебательной спектроскопии (ИК, КР), спектроскопии ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса (ЯМР, ЭПР) и т.д.

Кроме спектральных, химики широко используют дифракционные, электрохимические, магнитные и другие методы исследования.

Действительно, энергия поглощаемого фотона определяется электронным строением молекулы, тогда как количество поглощенных фотонов – содержанием таких молекул в смеси, в растворе и т.д. Фундаментальный закон, описывающий поглощение излучения (не только света) веществом, носит имена Бугера-Ламберта-Бера:  $D = \Delta \cdot l \cdot c$ , где  $D$  – оптическая плотность, показывающая насколько полно падающий свет поглощается веществом,  $\Delta$  – молярный коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества,  $l$  – длина оптического пути, пройденного лучем,  $c$  – концентрация поглощающего вещества. Как видно, концентрация линейно связана с оптической плотностью, а значит, измеряя последнюю, можно проводить количественный анализ спектров – спектрофотометрию.

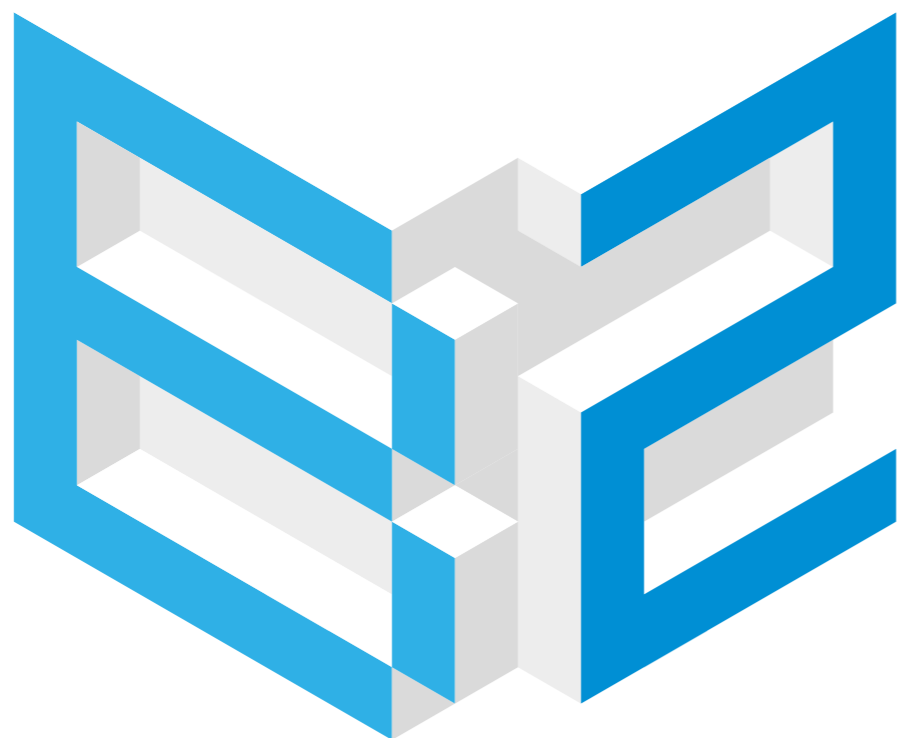


«Обычно химию считают скучной  
те, кто плохо её понимает.

Нельзя утверждать, что предмет  
неинтересен, пока ты сам в нём  
не разобрался.»

## Б 2.1

## Задачи



Автор: А. А. Дроздов

При разложении природного минерала X был получен неизвестный газ Y, который при давлении 48 ГПа превратился в бесцветное стекло. Определите неизвестные вещества, если известно, что из 1 кг X теоретически может быть получено 478,26 г стекла.

Автор: В. В. Ерёмин

В каком углеводороде массы углерода и водорода равны?

Сколько разных устойчивых молекул воды содержится в обычной воде?

При разложении металла образуются два инертных газа. Напишите уравнение реакции и определите элементы.

Автор: Е. В. Карпова

Для реакции 9 г вещества серебристо-серого цвета при нагревании с хлором, необходимо 64.29 л ( $t = 500^\circ\text{C}$ ,  $p = 750$  мм. рт. ст.) последнего. Получающееся в ходе данной реакции бесцветное кристаллическое вещество при нагревании выше  $425^\circ\text{C}$  сублимирует. При высоких температурах (выше  $700^\circ\text{C}$ ) в газовой фазе молекулы данного вещества присутствуют в виде молекул А, ИК-спектр которых содержит такое же число линий, как и ИК-спектр  $\text{CO}_2$ . При понижении температуры газовой фазы происходит реакция димеризации с образованием молекул В, в которых присутствуют два типа атомов хлора.

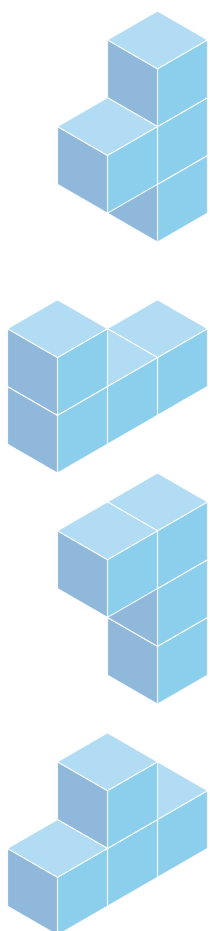
1. Определите неизвестное исходное вещество;
2. Определите состав и геометрическое строением молекул А и В;
3. Определите реакцию среды водного раствора А;
4. Какие продукты могут быть получены при реакции А с NaOH? Подтвердите уравнениями реакций.



## Б 2.1

## Задачи победителей конкурса

Шарафеева Айсылу  
Наука 2



Бэтмен, готовясь к битве против Супермена, решил изучить единственную его слабость: криптонит – кристаллическое радиоактивное вещество изумрудно-зелёного цвета. Проведя рентгеноструктурный анализ в бэт-пещере, он выяснил, что кристалл обладает тригональной сингонией, плотность минерала –  $3.22 \text{ г/см}^3$ , параметры кристаллической решётки  $a = 7.0267 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.807 \text{ \AA}$ , число формульных единиц равно 2.

Следующим шагом Бэтмен отколол кусочек минерала массой  $12.400 \text{ г}$ , нагрел и снова взвесил сухой остаток, его масса оказалась равна уже  $9.925 \text{ г}$ . Минерал может быть растворён в азотной кислоте и одним из продуктов этой реакции является вещество, которое в 60е годы XX века в СССР можно было найти в фотомазагине, оно применялось, как усилитель негативов в фотографиях на основе серебра. К продукту, получаемому в реакции серебра с красной кровяной солью, добавляли данное вещество, при этом продукт данной реакции частично заменял серебро в изображении.

Но вернёмся в лабораторию Бэтмена. К сухому остатку от прокаливания он добавил раствор аммиака, при этом выпал жёлтый осадок, а раствор приобрёл синюю окраску. Осадок был им отфильтрован и высушен, при этом его масса составила  $8.45 \text{ г}$ . К полученному фильтрату он добавил нитрат серебра и масса выпавшего осадка светло-жёлтого цвета составила  $10.475 \text{ г}$ . Используя эти данные Бэтмен определил состав криптонита. То же сделайте и вы, написав при этом все упомянутые вещества и реакции с ними.

Левушкина Юлия  
Наука 5



В одном из рассказов сборника «Байки старого химика» рассказывается о том, как коротали время ребята на химической олимпиаде, в частности, устраивали взрывы.

Рецепт приготовления описывался как «Кто-то с собой привёз кристаллический А. Купили В в местном магазине и сварганили С. Взрывы, вопли, едкий газ.» К ним подошёл другой мальчик, поинтересовался, то это было у ребят и прокомментировал это так: «Бабахает громко. Но слабо», после чего достал спичечный коробок, в котором были острые бурые кристаллы, вlepленные в оконную замазку. Затем он прикрепил его на стену, стукнул ботинком, и кусок штукатурки с грохотом свалился. Он сказал, что у него было вещество D.

Долгое время С было известно только в комплексе с В. Чистый С получают реакцией нитрида бора и  $\text{IF}_3$  в трихлорфторметане (реакция 1). Вещество С, в свою очередь, получают из свежеприготовленного азида серебра и иода в среде  $\text{CFCl}_3$  (реакция 2).

Вещество С гидролизуеться с образованием E (реакция 3). На вещество E подействовали раствором KOH (реакция 4) с образованием вещества F. Оно реагирует с серной кислотой (реакция 5) с образованием смеси газов, но если реакцию смесь нагреть, то можно получить и вещество G, которое окрашивает лакмус в красный цвет (реакция 6).

Известно, что С и D – бинарные соединения, имеющие одинаковый качественный состав. Элемент X, который входит в состав всех веществ В-Н, в соединении С имеет массовую долю  $3.5\%$ , а в соединении D  $24.9\%$ .

1. Расшифруйте элементы А-Г, а также элемент X.
2. Напишите уравнения реакций 1-6.
3. Предложите способ получения азида серебра для приготовления D.
4. Назовите вещества С и D, а также приведите структурную формулу вещества E.

Что произойдет, если в мире  
не останется химиков?

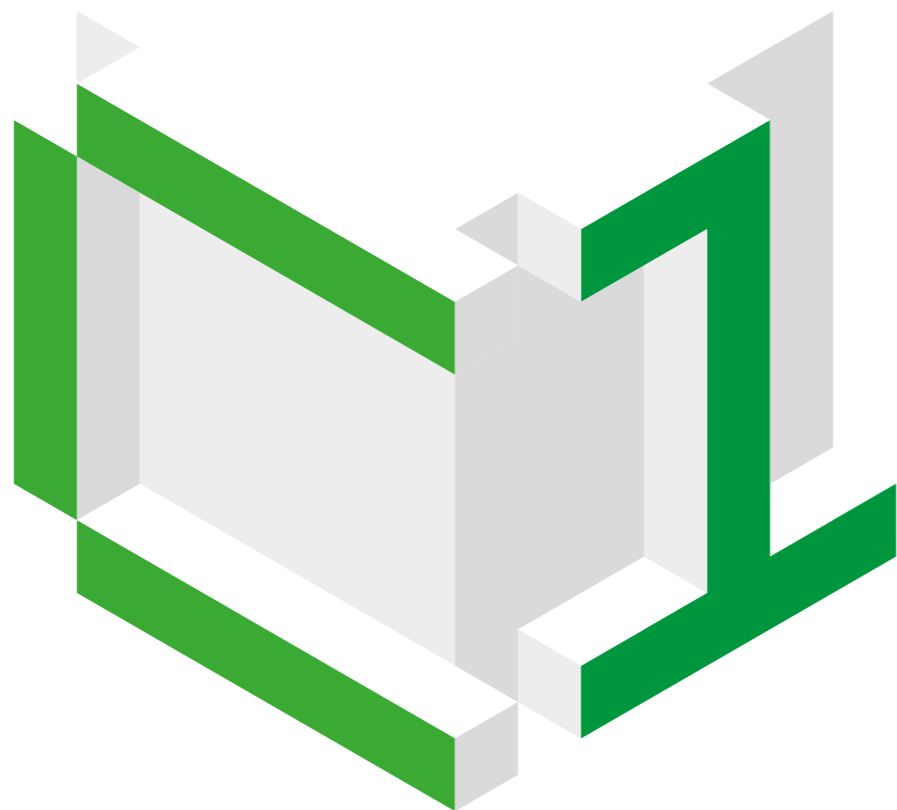
Они появятся заново!

Бычков Женя

Вологда

## С 1.1

## Практикум химической образовательной программы



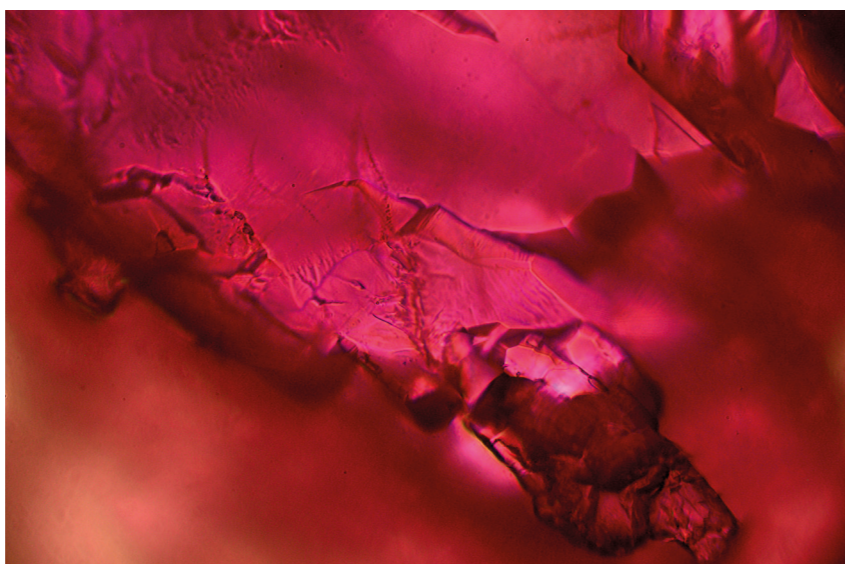
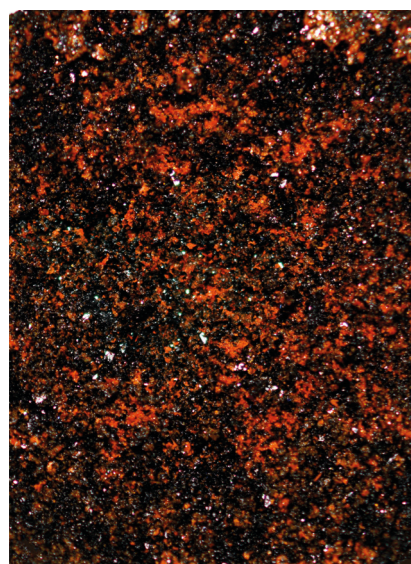
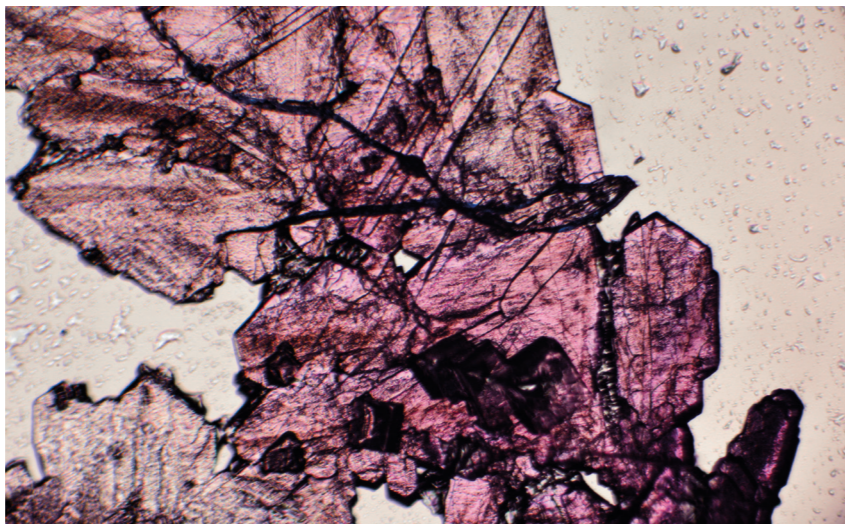
Ровно половина учебных занятий на смене проходит в практикуме. За три недели школьники проделали более сотни опытов по неорганической, аналитической и органической химии, описанных в специально изданном учебном пособии.

Для выполнения экспериментальных работ школьники были разделены на группы по 9 - 12 человек. С каждой такой группой работал преподаватель. Хотя лаборатории Научного парка ОЦ «Сириус» оснащены современным научным оборудованием, экспериментальная работа начиналась с несложных опытов, на которых школьники учились работать в лаборатории, приобретали, развивали и совершенствовали навыки экспериментальной работы. Учащиеся 8 - 10 классов пользовались одной книгой «Практикума», из которой они делали опыты, отвечающие их уровню теоретической подготовки. А этот уровень определял преподаватель.

Неизменный интерес у школьников вызывали качественные реакции на различные ионы, а также «золотой дождь» и другие эффектные опыты, сопровождающиеся изменением окраски. Школьники с серьезной подготовкой проводили синтезы комплексов и органических соединений. Все участники смены без исключения попробовали свои силы в титровании – эта разновидность количественного анализа прочно вошла в экспериментальную практику. Помимо кислотно-основного титрования школьники познакомились с комплексометрией и иодометрией, научились проводить как прямое, так и обратное титрование. Покидая лабораторию, каждый уносил с собой журнал с подробными описаниями проведенных экспериментов.



## С 1.1



## С 1.1

## Практикум

## Опыты

## Синтез тригидрата триоксалатохромата (+3) калия

Внесите в химический стакан емкостью 250 мл 9,0 г дигидрата щавелевой кислоты и 5,0 г оксалата калия моногидрата. Растворите эти вещества при нагревании и перемешивании в 140 мл воды. В другом химическом стакане емкостью 100 мл приготовьте при умеренном нагревании раствор, содержащий 4,0 г дихромата калия и 42 мл. воды. К раствору щавелевой кислоты и оксалата калия медленно, при интенсивном перемешивании по каплям добавляйте раствор дихромата калия. Полученную смесь отдельными порциями вливайте в фарфоровую чашку и выпаривайте воду при умеренном нагревании до появления на поверхности жидкости кристаллов. После этого охладите смесь в бане со льдом. Выпавшие кристаллы отделите от раствора фильтрованием и высушите на воздухе.

Перенесите продукт в предварительно взвешенный бюкс. Взвесьте продукт и рассчитайте выход.

## Окислительно-восстановительное превращение ванадия

Опыт с многократным изменением окраски раствора от желтой к зелёной, к синей, зеленой и фиолетовой. Изменение окраски обусловлено окислительно-восстановительными превращениями ванадия.

Сначала бесцветный метаванадат натрия  $\text{NaVO}_3$  в кислой среде превращается в оранжевый полиоксованадат: декаванадат  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ , а затем в соль диоксованадия  $\text{VO}_2^+$ . В растворе она постепенно восстанавливается цинком до соли ванадия (+4) синего цвета:  $\text{VO}^{2+}$ . Пока полного восстановления не произошло, раствор имеет зелёную окраску из-за оптического смешения цветов.

Когда весь ванадий +5 восстановится до +4, окраска раствора станет синей – типичной для солей ванадия (+4)  $\text{VO}^{2+}$ . Со временем, восстановление ванадия проходит глубже и образуются ионы  $\text{V}^{3+}$  придающие раствору зелёный цвет. При длительном проведении опыта и интенсивном выделении водорода удаётся получить раствор соли ванадия +2 фиолетового цвета.

## Синтез хлорида трис-этилендиаминаникеля (+2)

Фиолетовые кристаллы – комплексное соединение хлорид трис-этилендиамин никеля  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ .

Это соединение получается при реакции хлорида никеля с избытком этилендиамина. При этом зеленая окраска акваиона  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  меняется на фиолетовую, обусловленную ионом  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ .



«Мне очень понравились занятия керамикой.

Эта грубая, но в то же время творческая работа меня увлекла!»

Москалёв Иван  
Магнитогорск

## D 0.1

## Керамика

Уникальность первой химической смены заключалась в том, что в часы и практических занятий, у школьников появилась возможность приобщиться к керамике и получить новые знания не в рамках разового мастер-класса, а во время ежедневных занятий с преподавателями и студентами кафедры художественной керамики знаменитой Строгановки (МГХПА им.С.Г. Строганова).

Выбор именно этой области практического применения химических знаний отнюдь не случаен. Керамика, известная человечеству с древних времен, и сегодня остается одним из основных материалов, применяемых в промышленности (машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и др.), строительстве, искусстве, она широко используется в медицине, науке. В XX столетии были созданы новые керамические материалы для использования в полупроводниковой индустрии. Современные высокотемпературные сверхпроводники это тоже керамика. Создание любого керамического изделия начинается с совместной работы дизайнера и химика-технолога.

В рамках работы химической смены был запущен проект, в котором ребята за три недели сами получили керамические красители и испытали их свойства на изделиях, созданных с их участием в керамической мастерской Сириуса. Работа велась по четырем направлениям: кристаллические глазури, изразцы и легкоплавкие глазури по древним рецептам, подглазурное и надглазурное декорирование фарфора и фаянса. Результатом смены стала выставка керамики, на которой ребята показали свои работы, созданные ими от начала до конца технологического цикла.



## D 1.1

## Образование двумерных кристаллов силикатов из высоковязких силикатных расплавов

Профессор кафедры художественной керамики МГХПА имени С. Г. Строганова, член Международной Академии керамики IAC Хлебцевич Наталия Юрьевна.



### Окрашивание кристаллических глазурей

Мы окрашивали глазури при помощи оксидов металлов. Железо можно вводить в виде химически чистого оксида железа  $Fe_2O_3$ , но также можно использовать железистоокисный пигмент или железный сурик.

Медь вводят в виде черного оксида  $CuO$ . Этот оксид дает самые разные цвета и эффекты, и его нужно дозировать особенно точно. Медь разделяется примерно одинаково между основой и кристаллами.

Марганец вводят в виде пиролюзита. Окрашивающая способность марганца небольшая. Кобальт окрашивает кристаллы гораздо интенсивнее, чем основную стеклофазу. Источником кобальта может служить оксид кобальта  $Co_3O_4$ , углекислый кобальт  $CoCO_3$ . Кобальт – интенсивный краситель, поэтому его содержание должно составлять 0,5-2% и дозироваться очень точно.

Интереснейшей задачей нашей смены стало создание и технологические испытания одной из самых эффектных и сложных керамических глазурей – кристаллической. Кристаллические глазури относятся к категории эффектных. Из самого названия понятно, что главным «эффектом» кристаллической глазури являются кристаллы, а точнее кристаллические друзы, вырастающие на поверхности глазури в процессе остывания после обжига.

Работу было решено вести по двум направлениям: синтез глазури и ее применение на реальных керамических изделиях, которые еще предстояло создать. Часть группы школьников занималась изготовлением посуды из фаянса. В это время другая часть группы смешивала компоненты, варила фритту и рассчитывала режимы обжига. Неоценимую помощь во всех наших начинаниях оказали заведующие керамической мастерской Сириуса Антон Курлянчиков и его сотрудники Дарья Виницкая и Татьяна Кочеткова. Их гостепреимство и полезные советы были действительно бесценны.

Основным способом формования изделий для нанесения глазурей стал метод шликерного литья, наиболее простой в освоении начинающими. Для работы мы использовали готовые гипсовые формы чашек, небольших вазочек и тарелок. Также ребята попробовали себя на гончарном круге.

Гончарная техника всем очень понравилась не смотря на скромные результаты. Ведь освоение этого древнего способа производства керамики требует гораздо больше времени, чем три недели смены.

## D 1.1

Изделия надо обязательно нагреть на температуру созревания – при ней происходит полное сплавление всех компонентов, удаление газов, растворение наиболее тугоплавных включений. На графике эта температура составляет примерно 1200°C. Если на этом остановиться, но на нем будут отсутствовать кристаллы.

Главное отличие кристаллического режима от обычного – наличие изотермы при 1050°C.

Это – «температура кристаллизации». На графике показано, как зависит скорость роста кристаллов от температуры. Если очень холодно, например, 950-1000°C, расплав глазури будет очень вязким, нужные компоненты не смогут быстро поступать из расплава к граням растущих кристаллов. Если будет очень горячо, кристаллы начнут растворяться. Поэтому для наилучшей скорости роста требуется температура именно порядка 1080-1100°C.

Готовые сырые изделия в течение суток высушивались в сушильном шкафу (температура 60°C), после чего обжигались на утиль при температуре 1220°C.

Прежде чем наносить глазурь на утильные изделия, надо было сделать пробы. Для начала мы воспользовались готовыми глазурями, чтобы освоить метод нанесения и познакомиться с различными эффектарными глазурями и их составами. Больше других нас интересовала, конечно кристаллическая глазурь. Но именно она наиболее чувствительна к обжигу.

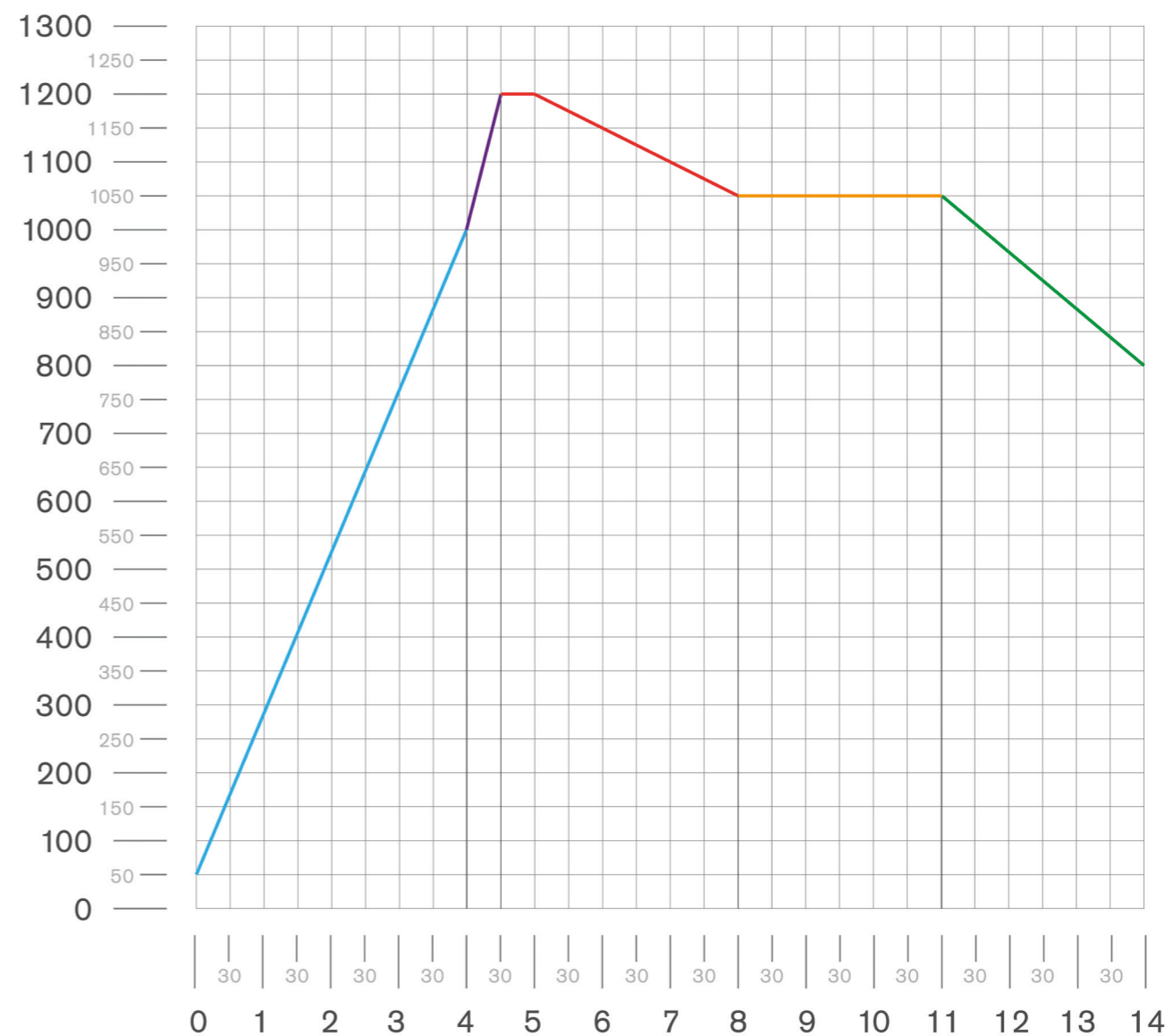
Наша глазурь, относится к классу виллемитовых. Виллемит – это природный силикат цинка,  $Zn_2SiO_4$ . Именно кристаллы виллемита растут в тонком стекловидном слое глазури, покрывающей изделия. Для роста кристаллов нужно, чтобы в составе глазури был цинк. Однако в отсутствие красителя они остаются бесцветными, как и природный минерал виллемит. Обжиг глазури обычно проводят при температуре 1200-1230°C. Пока мы экспериментировали с готовыми глазурями, в лаборатории создавали собственный состав.

Мы испробовали два режима политого обжига. Первый проводили при 1200°C со стандартным набором температуры без специальной выдержки при остывании. В этом случае кристаллов виллемита образовалось очень мало, они были мелкими и незаметными. Второй режим был специально рассчитан на рост кристаллов. Он включал стадию быстрого нагрева до 1200°C, кратковременную выдержку при этой температуре, стадию медленного остывания 1050°C и длительное выдерживание при этой температуре. Были сделаны следующие выводы: при стандартном обжиге кристаллы зарождаются, но не формируются полностью. При специальном режиме происходит рост крупных кристаллов.

В отсутствие красителя и глазурь и кристаллы получаются бесцветными. Введение ионов металла приводит как к окрашиванию кристаллов, так и стеклофазы. Наиболее легко кристаллы окрашиваются ионами кобальта, т. к. ион  $Co^{2+}$  изоморфно замещает  $Zn^{2+}$  в тетраэдрических позициях виллемита. Окрашенные кобальтом кристаллы имеют синий цвет.

## D 1.1

## Диаграмма обжига кристаллических глазури



Подъем температуры.

Первая выдержка, полный расплав глазури.

Вторая выдержка, рост кристаллов.

Ускоренный подъем температуры.

Снижение температуры до 1050 градусов.

Обычное остывание печи.



## D 1.2

## Кристаллические глазури



- Рост кристаллов виллемита в глазурном слое.
- Пример получения новых эффектов на базе сочетания кристаллической и некристаллической глазури.
- Кистевое нанесение кристаллической виллемитовой глазури.
- Ваза, декорированная кристаллической глазурью, окрашенной оксидами кобальта и марганца.
- Образцы изделий, покрытых различными видами эффектарных глазури.

## D 1.2

## Изготовление изразцов



- Образцы цветных майоликовых глазури.
- Исторический образец изразца с Храма Иоанна Предтечи в Ярославле, 17 в.
- Изразец из красной глины, выполненный методом отминки.
- Пример поведения легкоплавкой глазури при обжиге на температуру 1020°C.
- Работа над детализированной гипсовой модели.



## D 1.2

## Синтез низкоплавких силикатных стекол и их использование для глазурования керамики

Заведующая кафедрой художественной керамики МГХПА имени С. Г. Строганова, доцент, кандидат искусствоведения Юдина Елена Александровна.

Проект представляет собой уникальный практикум по изготовлению знаменитых «муравленых» и пятицветных древнерусских изразцов конца XVI - XVII вв.

Программа практикума предполагает знакомство участников с богатейшим пластом отечественного

искусства изразцовой керамики посредством прохождения полного цикла создания изразца: работы с подлинными слепками, создания гипсовых изразцовых форм, отминки изразцов из глины, изготовления глазурей по старинным рецептурам, обжиг изразцов.

Низкоплавкие глазури часто используют для декорирования керамики из красной глины, которая не выдерживает высокотемпературного обжига. Чтобы скрыть естественный терракотовый цвет красной глины, глазурям придают яркий цвет и вводят в них глушитель – оксид олова. При реставрации архитектурной керамики требуется воспроизводить отдельные элементы по технологии, которую использовали в древности. Перед группой школьников была поставлена задача изучить искусство «ценинного» дела, сварить глухие глазури (эмали) по составам, рассчитанным из данных спектрального анализа исторических образцов.

### Последовательность операций:

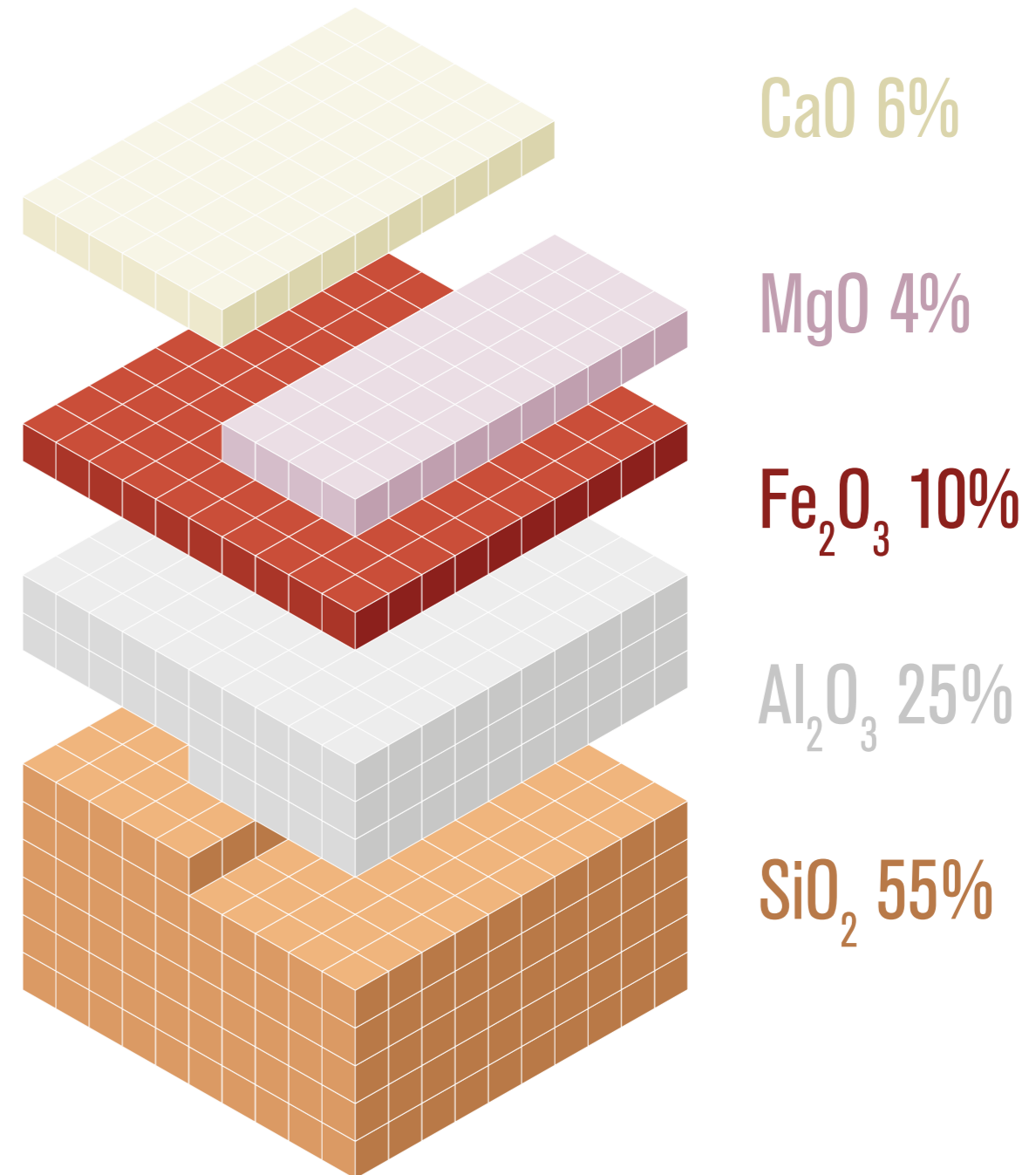
Снятие формы со слепков изразцов XVII в. Материал: формочный гипс,  $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , смазка в % по массе: натриевое мыло – 45, вода – 55, минеральное масло – 5

Отминка изразцов в гипсовую форму, приготовление глиняных пробников для глазурей. Материал: красная шамотированная глина. Сушка изделий. Воздушная усадка. Удельный обжиг изделий на  $900^\circ\text{C}$ . Огневая усадка.

Составление шихты для варки цветных глазурей. Создание проб цветных синтезированных глазурей и готовых майоликовых глазурей. Получение нужных оттенков цвета смешением глазурей разной окраски. Политой обжиг проб. Испытание полученных составов и различные способы их нанесения. Экспериментальные обжиги при различных температурах  $950^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ . Сравнительный анализ изделий с готовыми и изготовленными на практикуме покрытиями. Кистевая роспись прошедших удельный обжиг изразцов.

## D 1.2

## Состав обожжённой красной глины, используемой в производстве изразцов



## D 2.1

## Получение надглазурных керамических пигментов и красок



Надглазурная роспись – одна из самых распространенных техник декорирования керамики.

Она лучше всего подходит для самого благородного керамического материала – фарфора, на глянцевой белоснежной поверхности которого краски смотрятся наиболее эффектно.

Популярность этой техники обусловлена также богатейшей цветовой палитрой и не высокой для керамики температурой обжига (740-950°C).

Надглазурные краски представляют собой смеси тонко измельченных кристаллических пигментов и легкоплавких стекол – флюсов. Лишь некоторые краски представляют собой чистый флюс, то есть не содержат кристаллов. Краски предназначены для выполнения росписи по глазурованной обожженной поверхности кистевым, перьевым методами, шелкографической печатью, способом аэрографического крытья, а также для изготовления надглазурных деколей.

Правильно обожженная керамическая краска не меняет свой цвет после обжига, что позволяет художнику смешивать краски разных цветов между собой. Однако, законы оптического смешения здесь действуют не всегда. Железная красная, например, при смешении со свинцовой желтой теряет красный цвет, так как ее пигмент полностью растворяется в высокосвинцовом флюсе желтой краски. А вот краски холодных тонов, как правило, можно смешивать между собой.

Готовая краска наносится на обезжиренную, сухую поверхность глазурованного керамического изделия. Тонко измельченную краску смачивают скипидаром и растирают мастихином на стеклянной палитре до состояния однородной кашицеобразной консистенции. Чтобы краска дольше не высыхала и лучше ложилась, в нее вносят каплю скипидарного масла – остатка от перегонки скипидара. После нанесения краску подсушивают на воздухе 10-15 минут. Обжиг проводят в муфельной печи в течение полутора – двух часов.

## D 2.1

Разрабатывая цветовые схемы для проб смешения красок, необходимо понимать природу цвета и уметь их сочетать и грамотно компоновать в композиции.

Поэтому школьники изучили основы цветоведения. За основу схем пробных выкрасок была взята система «круга Иттена».

Используя краски собственного приготовления, учащиеся занимались созданием декоративных композиций из цветовых растяжек и схем в надглазурной технике на фарфоре, а итоговым заданием стала роспись готового фарфорового сервиза.

Нагрев и охлаждение изделий проводят со скоростью не более 3-6 °С/мин. Если изделие декорируется красками с разной температурой спекания, краски наносят последовательно и закрепляют их обжигом.

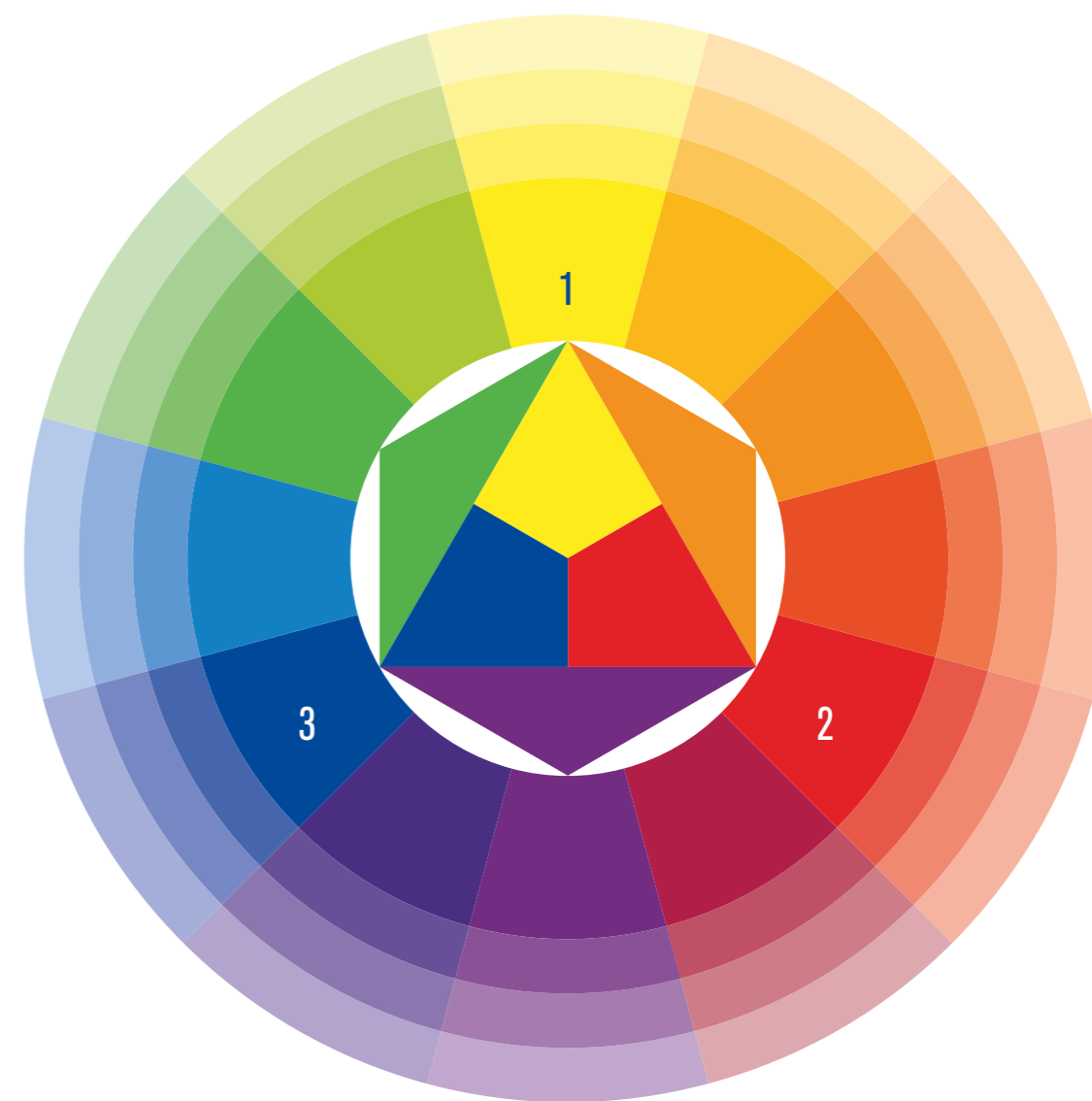
Первой наносится и обжигается краска с более высокой температурой закрепления, нанесение последующих красок производится после обжига изделия при температуре закрепления соответствующей краски.

По традиционной схеме первым наносится пурпур и синие краски (обжиг при 820°С), затем – основная гамма красок (800°С) и лишь после них – чувствительные к нагреванию селено-кадмиевые краски (720-780°С) и жидкое золото (на 30-50°С ниже последнего обжига). Керамисты стремятся сократить количество обжигов, то есть приготовить краски, которые можно обжигать при одной температуре.

Выбор пигментов для надглазурной росписи довольно широк. Среди них есть древние, известные уже не одно тысячелетие, например, железная красная – железный сурик. Некоторые пигменты, такие как хромовые пинки, вошли в обиход керамистов около полувеку назад. В ходе работы группа школьников получила семь надглазурных пигментов и флюс, на основе которых были получены краски как хроматических тонов (синяя, зеленая, желтая, оранжевая, красная), так и ахроматические – черная и белая. Интересно, что пигментом в белой краске служит тонкоизмельченный фарфор. Синяя краска содержит в своей основе кобальт и цинк, а черная – кобальт, марганец и железо. Смешением красок основных спектральных цветов удалось получить краски дополнительных цветов. В процессе приготовления надглазурных красок важна чистота их состава и четкое соблюдение пропорций. Если не внимательно проводить эксперименты по получению цветов и их оттенков, может получиться замутненные и сложно определяемые цвета, простым языком «грязные».

Получая пробы различных цветов, обучающие составляли формулы их смешения, для дальнейшей работы с ними, а именно: получение из одного исходного насыщенного цвета, палитру его ахроматизации. На основе этой палитры мы сделали декоративно-схематическую таблицу ахроматизации и смешения 12-ти цветов: красного, оранжево-красного, оранжевого, оранжево-желтого, желтого, желто-зеленого, зеленого, сине-зеленого, синего, фиолетово-синего, фиолетового, фиолетово-красного.

## Цветовой круг. Показаны цвета синтезированных красок



## D 2.2

## Изучение разных способов подглазурной росписи керамики

Эта часть работы нацелена на изучение состава и свойств подглазурных красок, особенностей и техник их использования.

Ребята составляли краски на основе приготовленных в химических лабораториях пигментов с использованием дополнительных материалов.

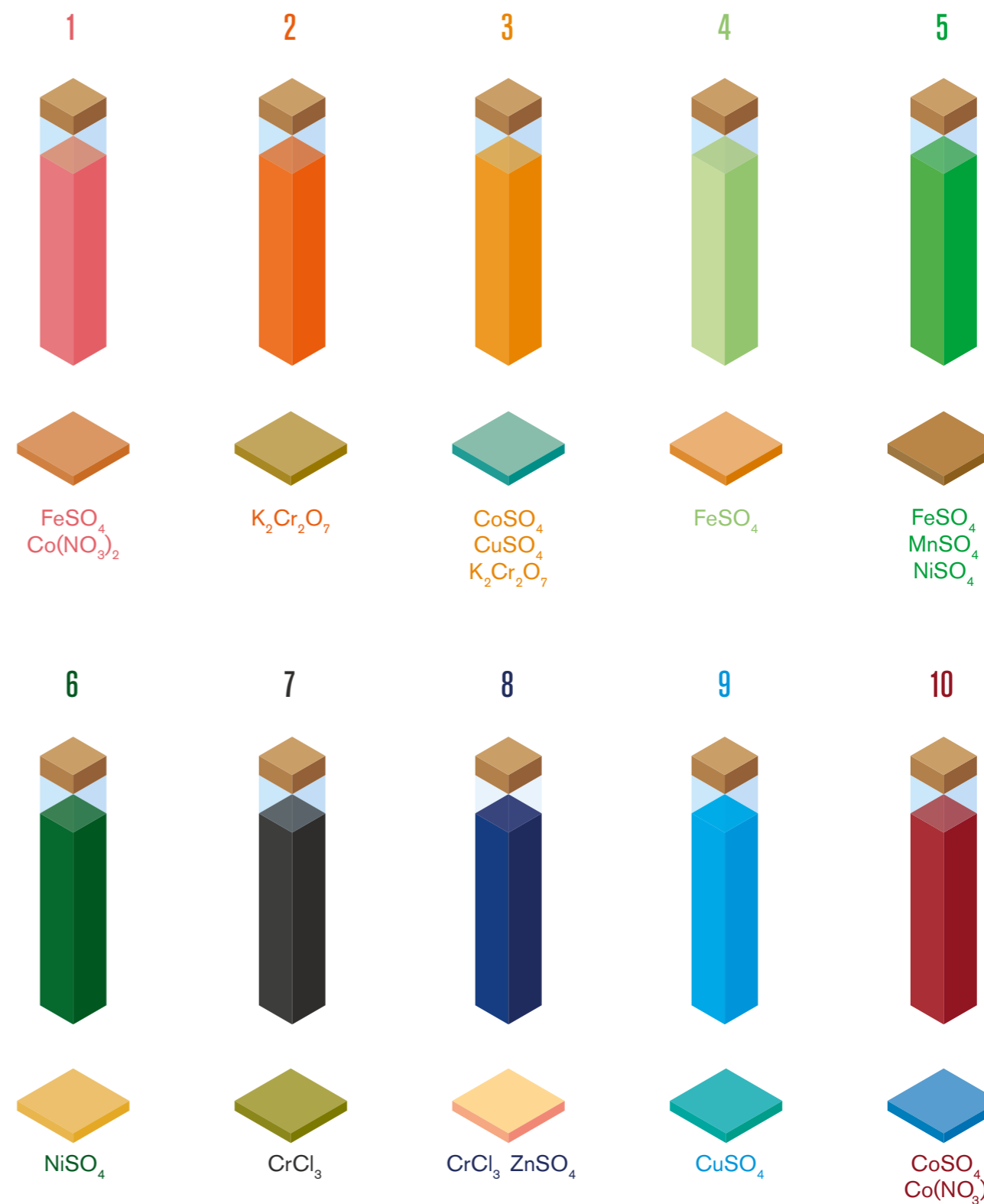
Работа включала в себя изучение всех этапов изготовления изделий из фаянса: литья в гипсовую форму, сушки, уфельных обжигов, декорирования обожженного керамического черепка, глазурования и, заключительные, политые обжиги.

Подглазурные красители делятся на две основных группы: краски-растворы и порошковые красители. Для приготовления подглазурных красок-растворов необходимое количество соли металла (или смеси солей) растворяют в дистиллированной воде, иногда добавляют декстрин из расчета 13 г на 100 г воды, перемешивают до полного растворения. При необходимости раствор можно слегка подогреть.

Характерной особенностью росписи солями является полное изменение цвета красителя после обжига. Цвет может существенно изменить оттенок и при нанесении на него глазури различного состава. Так под свинцовосодержащими глазурями соли обычно получают ярче и имеют более теплый оттенок.

Порошковые краски представляют собой смесь высокотемпературных пигментов и флюса для подглазурной и майоликовой росписи. Существует множество техник нанесения подглазурной краски на уфельный керамический черепок: кистью, мелками на основе краски и каолина, пером, тампоном и напылением. Именно поэтому этот вид декорирования получил широкое распространение во всех сферах производства керамики. Каждый способ имеет свои технологические особенности и дает свои декоративные эффекты. Самая распространенная техника, кистевая. Беличьи кисти «самовязы» позволяют контролировать качество покрытия жидко разведенной краски на поверхность изделия. На занятиях ученики самостоятельно изготовили не только краски, но и мелки для декоративной росписи керамики. Мелки были сделаны из теста, состоящего из подглазурной краски (30%), воды (30%), каолина (20%), декстрина (15%), прозрачной бесцветной глазури 5%.

## Схема изменения цвета растворов солей после обжига





## D 2.2

## Декорирование керамики



Утепленный обжиг  
в муфельной печи

Изготовление фаянсового тигля  
методом формования из пласта.

Метод шликерного литья

Роспись надглазурными  
красками

## D 2.2

## Декорирование керамики



1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	9	$\text{CoSO}_4$	14	$\text{MnSO}_4$
2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		$\text{CuSO}_4$		$\text{NiSO}_4$
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15	$\text{FeSO}_4$
3	$\text{NiSO}_4$	10	$\text{CoSO}_4$		$\text{NiSO}_4$
4	$\text{MnSO}_4$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{MnSO}_4$
5	$\text{CuSO}_4$	11	$\text{CrCl}_3$	16	$\text{Au}$
6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	12	$\text{NiSO}_4$		
7	$\text{FeSO}_4$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
8	$\text{FeSO}_4$	13	$\text{CrCl}_3$		
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		$\text{ZnSO}_4$		



Пробный образец цветных  
откликов растворов солей.

Растворы солей,  
готовые для нанесения

Надглазурные краски, синтези-  
рованные в лаборатории Сириуса

Приготовление  
надглазурной краски

# В шутку и всерьез

На помещенный в анкету вопрос:

«Что общего между слоном и иодидом меди?»

участники смены дали более 100 ответов.

Наиболее интересные мы приводим ниже

«У нас в лаборатории нет ни того ни другого, зато оба прекрасно растворяются в дымящейся азотке.»

Журбицкий Алексей. Москва.

«Слон получается взаимодействием двух существ, а иодид меди взаимодействием двух веществ.»

Аверьянов Илья. Севастополь.

«Оба тяжёлые, но красивые!»

Бурьян Ирина. Санкт-Петербург.

«Цвет, вес и его ни с чем не перепутать!»

Сулаев Владимир. Ижевск.

«То же самое, что и между обезьяной и хлоратом калия.»

Сафиканов Азамат. Стерлитамак.

«Я никогда не видел слона. Иодид меди тоже не видел.»

Оконешников Артур. Республика Саха (Якутия).

«Обоих я есть бы не стал.»

Архипов Илья. Самара.

«Они нерастворимы в воде.»

Субач Максим. Москва.

