

Образовательный центр «Сириус»

XIII Химическая образовательная программа

Тема номера:

Редкоземельные элементы

Образовательный центр «Сириус»

XIII Химическая образовательная программа

1 - 24 августа 2023

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Булат Курамшин
Денис Ратников

Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

Иллюстрации:

Вероника Ратникова
Денис Ратников

Фотографии:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Денис Ратников
Юрий Белоусов

Авторы статей:

Александр Евсюков
Александр Качмаржик
Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Владимир Миронов
Екатерина Жигилева
Игорь Новожилов
Максим Андреев
Никита Крысанов
Юрий Белоусов

A0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

9 A1 Наши почетные гости

11 A2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 B1 55-я Международная химическая олимпиада

25 B2 Задачи преподавателей

29 B3 Задачи школьных учителей и победителей конкурса

34 Теория

35 C1 Особенности химии редкоземельных элементов

43 C2 Домино-реакции

49 C3 Принципы дизайна люминесцентных комплексов лантаноидов

57 C4 Основные соли лантаноидов

64 Практикум

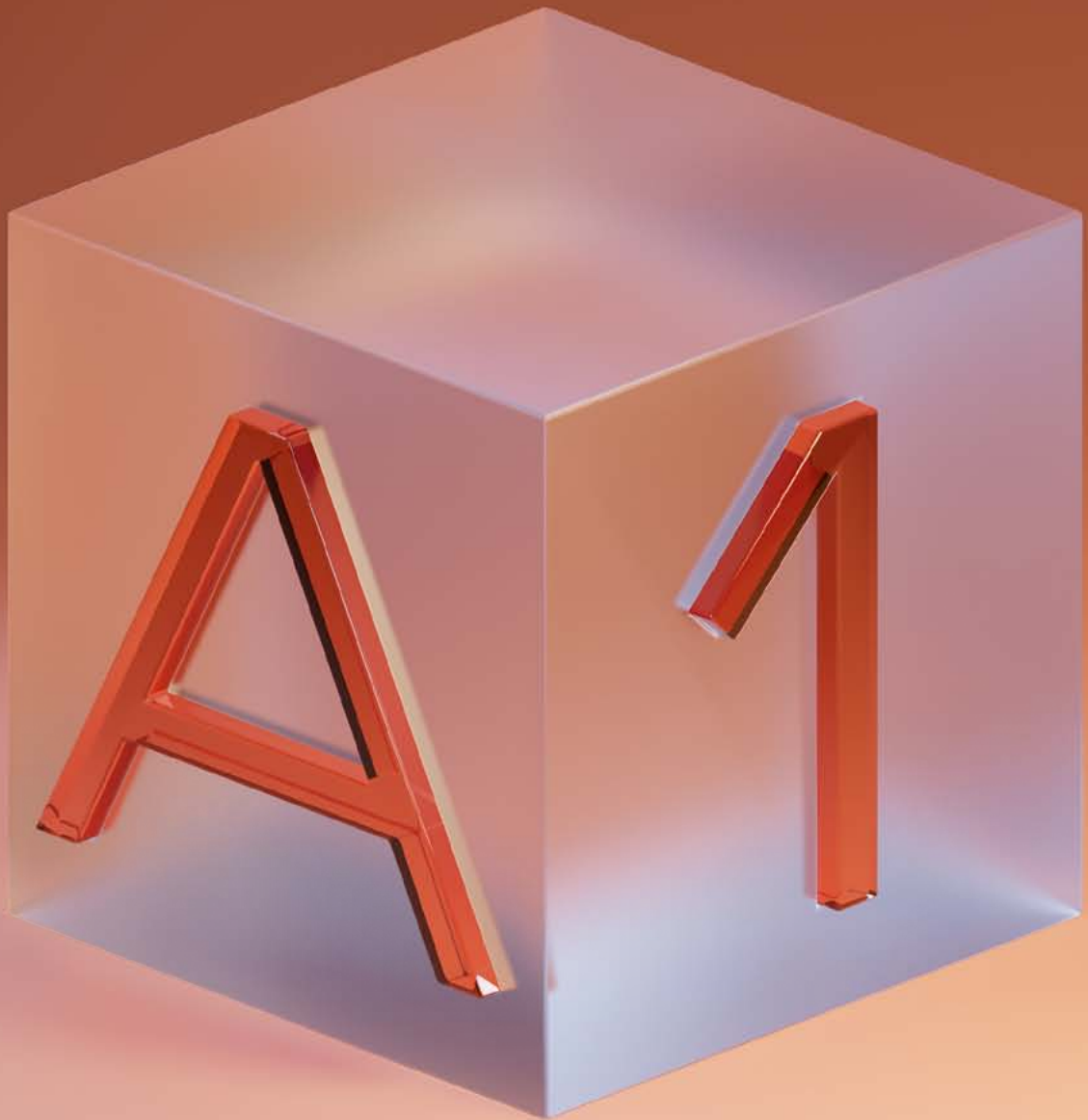
65 D1 Практикум по лантаноидам

69 D2 Зрелищные и необычные демонстрационные эксперименты

78 Не только о химии

79 E1 РЗЭ в филателии – ученые, минералы и применение

82 Ответы и решения



Вступительное слово

Дорогие друзья и коллеги!

Незаметно подошла к концу наша Образовательная программа, объединившая 200 одаренных школьников из 43 регионов Российской Федерации и команду педагогов, представленную МГУ имени М.В. Ломоносова и Казанским (Приволжским) федеральным университетом. Двадцать четыре августовских дня, проведенные вами в Сириусе, были наполнены впечатлениями – лекциями и семинарами, тренингами по решению задач, экспериментальной работой в химических лабораториях, включающей выполнение наглядных и практико-ориентированных задач в области неорганического материаловедения, химии природных соединений и биохимии. Перед вами выступили с интересными лекциями выдающиеся ученые – академик РАН О.А. Донцова, член-корреспондент РАН Е.В. Антипов, профессор А.К. Гладили и доцент Ю.А. Белоусов. Перед учащимися, уже получившими дипломы самых престижных олимпиад, встает нелегкий выбор будущего вектора их развития. И многие талантливые школьники идут в науку, причем не обязательно в химию, но и в смежные области – материаловедение, медицину, энергетику. Именно поэтому нынешняя августовская образовательная программа может быть названа научной, так как ее участники не только совершенствуют

свои олимпиадные навыки, но и знакомятся с современным состоянием науки, учатся решать научно-практические задачи.

И, конечно, мы хотим поздравить команду России с ее успехом на Международной химической олимпиаде, которая завершилась всего за несколько дней до того, как вы приехали в Сириус. Все члены команды ранее участвовали в химических программах «Сириуса». Рассказу об олимпиаде и ее интересных заданиях посвящена отдельная статья.

В этом августе мы продолжили традицию посвящать наши программы химическим элементам. На этот раз не одному, а целым 16. Не много ли для одной программы, спросите вы? Все эти 16 элементов формально расположены в одном столбце периодической таблицы. Они входят в третью группу, но 14 из них обычно помещают внизу таблицы в горизонтальный ряд. Это лантаноиды, то есть элементы, следующие за лантаном. Помимо лантаноидов, предметом нашего внимания стали сам лантан и находящийся выше него в группе иттрий. Все эти 16 элементов называют редкоземельными (РЗЭ), так как они не относятся к числу наиболее распространенных, а их тугоплавкие

нелетучие оксиды ранее называли землями. Редкоземельные элементы и стали основной темой очередного номера нашего журнала, который вы держите в руках.

Структура его традиционна. В нем вы найдете статьи, посвященные химии редкоземельных элементов, а также посвященный им виртуальный практикум. В статье Ю.А. Белоусова рассказано о роли РЗЭ в создании современных люминесцентных материалов и сенсоров. В разделе «Теория» вы прочтаете об основных солях, а также узнаете об органических «домино-реакциях», недавно открытых, но уже сейчас играющих важную роль в препаративной химии, в том числе и природных соединений. В химии, как олимпиадной, так и научной, всегда есть место для зрелищных эффектов. В журнале эта тема представлена статьей преподавателя

нашей программы, известного популяризатора науки А.И. Евсюкова, посвященной зрелищным и эффектным химическим экспериментам.

Важное место в журнале занимают задачи – как составленные учащимися в рамках виртуального проекта «Создаем олимпиаду сами», так и написанные педагогами специально для августовского номера, ну и, конечно, задачи учителей – слушателей курсов повышения квалификации, которые завершились в первые дни нашей программы.

И последнее. Химию, оказывается можно не только любить, не только учить. Ее можно и коллекционировать. Об этом вам расскажет статья, посвященная маркам, созданным в честь редкоземельных элементов.

Желаем вам успехов в изучении химии и побед в будущих олимпиадах!

А.А. Дроздов, В.В. Еремин



Наши почетные гости

член-корр. РАН **Евгений Викторович Антипов**

профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор Сколтеха, заведующий лабораторией ИОХ РАН

Е.В. Антипов выступил с лекцией «Металл-ионные аккумуляторы: проблемы и перспективы».

Литий-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области натрий- и калий-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых материалов. В лекции представлены тенденции развития литий-ионных аккумуляторов, перспективы натрий-ионных аккумуляторов и результаты исследований дизайна новых материалов для аккумуляторов, проводимых научными коллективами под руководством лектора.



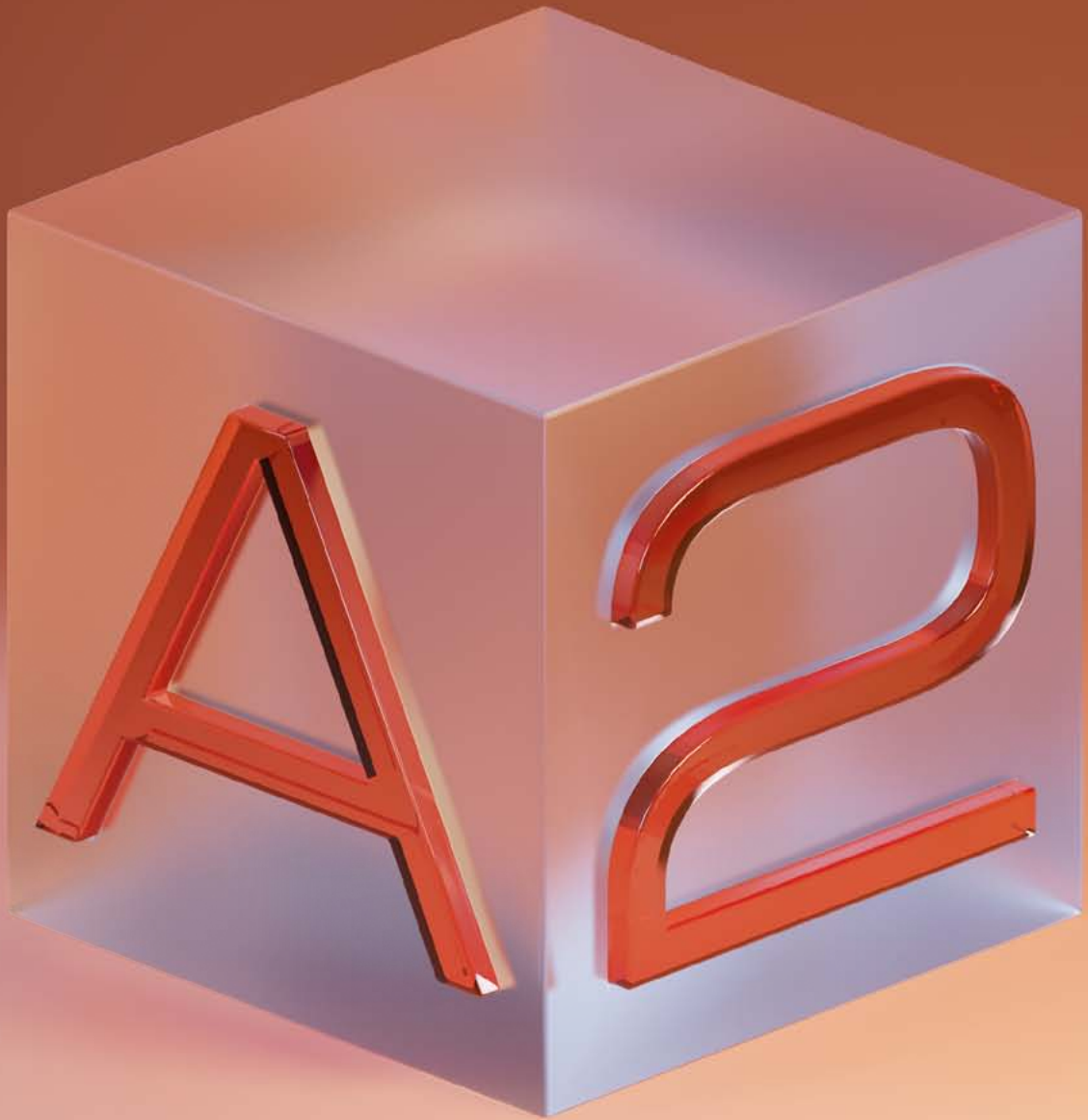
академик РАН **Ольга Анатольевна Донцова**

профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор Сколтеха, заведующая отделом живых систем ИБХ РАН

О.А. Донцова представила лекцию «Теломеразная РНК в теломере и за ее пределами».



Теломераза - находящийся в клеточном ядре РНК-белковый комплекс, который является ключевым участником системы поддержания длины теломер - особых ДНК-белковых структур на концах хромосом. В лекции рассмотрены различные аспекты работы теломеразы на теломере и связи этих процессов с раком и старением. Доступ теломеразы к теломере происходит только при делении клетки после того, как вся РНК уже реплицирована. Наиболее активна теломераза в половых и стволовых клетках, а также в раковых клетках. Временная реактивация теломеразы убирает все признаки старения, но существует риск смерти от рака. Кроме того оказалось, что РНК компонент теломеразы имеет альтернативные функции, важнейшая из которых способность служить матрицей для синтеза белка. Была рассмотрена роль этого белка в ответе на стрессовые условия в клетке.



Конкурс фотографий



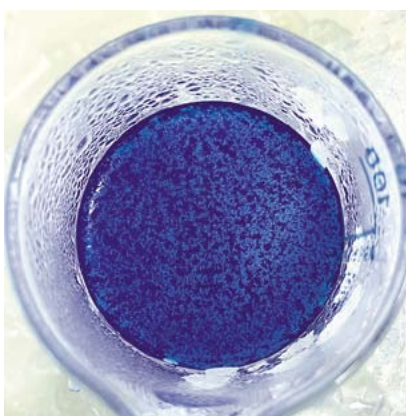
Анастасия Паневина, Н6



Соня Габдрахманова, Н4



Софья Колошина, Н2



Александра Скоморохова, Н8



Денис Ратников, преподаватель



Александра Скоморохова, Н8



Ирина Стасюк, Н7



Софья Колошина, Н2



Валерия Виноградова, Н2

**Сириус – это классные учителя,
креативные кураторы, новые люди
и, конечно же, шестиразовое питание**

Амин Касимов, г. Нефтекамск

**Сириус – это место встречи
единомышленников – лучших и самых
талантливых детей**

Александр Казанцев, г. Москва



55-я Международная химическая олимпиада

Ерёмин Вадим Владимирович

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

В этом году, впервые после 4-летнего перерыва, вызванного пандемией, состоялась полноценная, очная Международная химическая олимпиада (МХО), 55-я по счету. Она прошла с 16 по 25 июля в крупнейшем городе Швейцарии Цюрихе. В этом городе расположен лучший университет Швейцарии – Высшая техническая школа (сокращенно ETH), которая и стала основным организатором МХО. Этот университет известен тем, что там в физико-математической секции учился в свое время Альберт Эйнштейн, который в 1900 году получил диплом «преподавателя-предметника в области математики». Еще один университет, принявший участие в подготовке и проведении МХО – Цюрихский, это самый большой университет в Швейцарии, химию там

преподают на факультете математики и естественных наук. В этом университете Эйнштейн в 1905 году защитил со второй попытки свою докторскую диссертацию.

Олимпиада в Швейцарии поставила рекорд по масштабу: в ней приняли участие 89 стран и 348 школьников (в 2022, соответственно, 84 и 326). Российские и белорусские школьники выступали в ранге «индивидуальных участников», так решило большинством голосов международное жюри еще до олимпиады. Победителям и призерам вручили 39 золотых, 71 серебряная и 107 бронзовых медалей (табл. 1.). Из таблицы видно, что граница золотой медали составила всего 72,35 балла – это самое низкое значение за последние 15 лет. Об этом – чуть ниже.

Таблица 1. Список золотых медалистов МХО-2023

Student	Total	Rank	Medal	First name	Middle name	Last name	DELEGATION
CHN-2	94,82	1	Gold	Weijie		Mao	China
CHN-3	88,69	2	Gold	Haozhe		Sun	China
QMP-1	88,04	3	Gold	Nikita		Perov	Individual Participant
TUR-2	83,97	4	Gold	Berkan		Tarak	Türkiye
SGP-1	83,71	5	Gold	Leemen	Chee Yong	Chan	Singapore
POL-1	82,91	6	Gold	Michal	Piotr	Lipiec	Poland
VNM-1	82,14	7	Gold	Dinh		Cao Son	Vietnam
CHN-4	80,84	8	Gold	Chuyue		Zhuang	China
HUN-1	80,47	9	Gold	Marton		Szabo	Hungary
VNM-2	80,02	10	Gold	Nguyen		Kim Giang	Vietnam
SGP-4	79,00	11	Gold	Marcus Jian-Hao		Chu	Singapore
TWN-3	78,77	12	Gold	Yu-Fan		Chou	Chinese Taipei
GBR-2	78,15	13	Gold	Kiran	Chaim	Diamond	United Kingdom
DEU-1	77,81	14	Gold	Mats	Henrik	Budäus	Germany

Student	Total	Rank	Medal	First name	Middle name	Last name	DELEGATION
ARM-1	76,73	15	Gold	Leonid		Asatryan	Armenia
VNM-4	76,62	16	Gold	Nguyen		Manh Khoi	Vietnam
JPN-4	76,45	17	Gold	Mika		Yamanouchi	Japan
USA-3	76,42	18	Gold	Anurag		Sodhi	United States of America
USA-4	76,27	19	Gold	Phoenix		Wu	United States of America
SGP-3	76,06	20	Gold	Panshul		Sharma	Singapore
BGR-1	75,78	21	Gold	Victor	Delyanov	Lilov	Bulgaria
UZB-1	75,73	22	Gold	Azizbek	Farrukh ugli	Nazarov	Uzbekistan
IRN-2	75,24	23	Gold	Mohammad		Halaji	Iran
IRN-3	75,20	24	Gold	Zahra		Tahamtani	Torkamani Iran
THA-2	74,93	25	Gold	Jiraroj		Chawanasuntornpoj	Thailand
IRN-1	74,79	26	Gold	Zhiar		Moslemi	Iran
SGP-2	74,74	27	Gold	I-Shiang		Lee	Singapore
CHN-1	74,24	28	Gold	Changjiang		Wan	China
QMP-2	74,14	29	Gold	Sergei		Rosliakov	Individual Participant
KOR-3	74,07	30	Gold	Junsung		Jang	Republic of Korea
TWN-4	73,84	31	Gold	Ching-Chao		Ma	Chinese Taipei
BGR-2	73,83	32	Gold	Krum	Naydenov	Aleksandrov	Bulgaria
QMP-3	73,72	33	Gold	Vadim		Kharisov	Individual Participant
JPN-3	72,79	34	Gold	Kohei		Matsusaka	Japan
IND-1	72,72	35	Gold	Krish		Srivastava	India
ROU-1	72,64	36	Gold	Vlad Gabriel		Ristache	Romania
UZB-2	72,48	37	Gold	Abdullokh	Alisher ugli	Makhmudov	Uzbekistan
KAZ-2	72,43	38	Gold	Sanzhar		Bissenali	Kazakhstan
TWN-2	72,35	39	Gold	Pei-Yuan		Li	Chinese Taipei

В команду России вошли ребята, участвовавшие в летних сборах и ставшие лучшими на отборочной олимпиаде, которая прошла в последние дни сборов и состояла из двух туров – экспериментального и теоретического. Интересно, что на отборе и на самой МХО последовательность мест внутри российской команды оказалась одной и той же. Совпало и число задач теоретического тура – по 10.

Команда России выступила очень успешно – три золотые и одна серебряная медаль (табл. 2). В медальном зачете это означает 3-6 место, наряду с командами Вьетнама, Ирана

и Тайваня и позади Китая и Сингапура (по 4 золота). Никита Перов проиграл только двум китайцам, причем одному из них меньше балла. Абсолютным победителем с 94.82 баллами стал китайский школьник Вейджи Мао, он же был лучшим как в теории, так и в эксперименте. Полные результаты можно найти по ссылке <https://www.icho2023.ch/results>

Никита Перов и Сергей Росляков – уже студенты университетов, Казанского и Московского, соответственно. А Вадим Харисов и Алексей Михеев только перешли в 11 класс и у них еще есть возможность улучшить результаты на международных олимпиадах

Таблица 2. Результаты команды России на МХО-2023

Участник	Регион	Эксп. тур (макс. 40)	Теор. тур (макс. 60)	Результат (макс. 100)	Медаль	Место
Перов Никита	Казань	34.78	53.26	88.04	Золото 	3
Росляков Сергей	Москва	31.18	42.96	74.14	Золото 	29
Харисов Вадим	Башкортостан	26.00	47.72	73.72	Золото 	33
Михеев Алексей	Алтайский край	25.76	37.69	63.45	Серебро 	91

По содержанию МХО-2023 оказалась очень сложной. Заданий было очень много – 3 в экспериментальном туре и 10 в теоретическом. Комплект заданий теоретического тура вместе с листами ответов занял в переводе на русский язык ровно 100 страниц. Большинству участников не хватило времени на то, чтобы решить все задачи. Неслучайно, граница золотой медали оказалась самой низкой за последние 15 лет – всего 72.35 балла из 100 (в прошлом году – 90).

Но было не только сложно, но и интересно. Существенный вклад в научную программу внесли работающие в Швейцарии выпускники российских вузов – МГУ и Физтеха, прошедшие хорошую олимпиадную школу. В экспериментальном туре было три задачи. Сначала предлагалось выполнить качественный анализ. Было дано 6 растворов, в которых содержалось суммарно 7 катионов и 7 анионов. Предлагалось определить, где какие ионы содержатся, и написать уравнения реакций. На это отводился ровно 1 час в начале тура, после чего можно было приступить к остальным задачам. Среди выданных растворов были и весьма небанальные, например BaS. Эксперимент назвали «Красота в простоте», хотя относительно его простоты участники очень сомневались. В другой задаче по аналитической химии, красиво названной «Титровальное танго», требовалось с помощью комплексометрического титрования определить количественный состав «модельной железной руды» – солянокислого раствора, приготовленного из заданных количеств FeCl₃·6H₂O и CaCl₂·2H₂O. В задаче «Реагент-хамелеон» требовалось провести окисление пара-метоксиацетофенона гипохлоритом натрия в двух средах – кислой и щелочной и сделать ТСХ анализ продуктов.

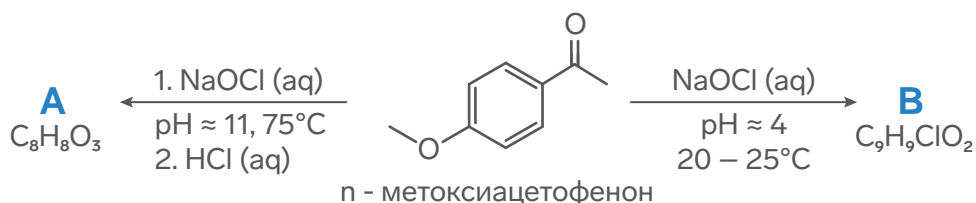


Рис. 1. Команда России после церемонии награждения на берегу Цюрихского озера. С медалями (слева направо): Вадим, Алексей, Никита, Сергей

Надо было определить структуры продуктов в каждой среде, а также ответить на ряд тестовых вопросов о ТСХ и продуктах реакции.

В теоретическом туре было 10 задач – очень много, особенно с учетом того, что коротких и простых задач среди них не было. Большинство были комбинированными и сочетали вопросы из различных разделов химии. Коротко представим содержание каждой задачи и приведем подробный текст двух из них для самостоятельного решения.

Задача 1 «Молекулярная визуализация» посвящена соединениям радиоактивного технеция-99. Помимо стандартных заданий по связи активности, массы и времени, предлагались вопросы по диаграммам Латимера, сравнению окислительных свойств технеция и рения, ТКП комплексов технеция и биоконъюгации металла.



В **задаче 2** «Электрохимическое восстановление CO_2 » обсуждалась идея превращения углекислого газа в спирты на медном катализаторе в электрохимических ячейках, работающих на солнечном излучении. Для решения было достаточно умения записывать уравнения полуреакций и знать законы электролиза Фарадея. Количественные данные, приведенные в задаче, показывают, что практического значения подобные исследования не имеют и бороться с углекислым газом подобным методом бессмысленно.

В **задаче 3** «Искусственный фотосинтез» рассматривались окислительно-восстановительные реакции, протекающие под действием света при участии фотосенсибилизатора (рутениевого комплекса) и катализатора (комплекса кобальта). Полный текст приведен ниже.

Задача 4 «Фторсодержащие и гипервалентные соединения» была посвящена геометрии и реакционной способности фторсодержащих соединений элементов 14-18 групп и их применению для фторирования органических соединений.

В **задаче 5** «Гидродесульфуризация» обсуждался изотопный обмен между сероводородом, меченым тяжелой серой ^{34}S , и катализатором обессеривания MoS_2 на носителе SiO_2 . Рассматривались разные модели изотопного обмена – только на поверхности или на поверхности и в объеме. В последнем случае требовалось провести трудный расчет и найти коэффициент диффузии атома серы в объеме наночастицы катализатора.

Отличная **задача № 6** была посвящена кинетике реакции окисления метана в метанол на медьсодержащем катализаторе. Полный текст приводится дальше.

В **задаче 7** рассматривалась классическая ферментативная кинетика в двух сложных системах: двухсубстратной и трехсубстратной, в последней фермент имел 5 (!!!) активных центров. Вторая система была чисто умозрительной, рассматривалась при множестве искусственных ограничений и имела чисто математический смысл.

Остальные три задачи – чистая органическая химия. **Задача 8** была посвящена реакции Назарова, ее орбитальным и стереохимическим аспектам. В **задаче 9** рассматривался электролиз в органической химии, начиная от реакции Кольбе и заканчивая окислительным сочетанием эфиров енолов. В **задаче 10** «Швейцария - страна фармацевтики» предлагалось подробно описать твердофазный синтез фармацевтического препарата, представляющего собой циклический гексапептид.

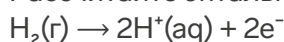
В целом, комплект теоретического тура – очень интересный и разнообразный. Все задачи так или иначе ориентированы на практические приложения и показывают возрастающую роль химии в жизни людей. Чтобы лучше это оценить, предлагаем вам решить две полные задачи теоретического тура. Ответы на расчетные вопросы приведены на обложке.

Задача 3. Искусственный фотосинтез (6 баллов)

Предназначение искусственного фотосинтеза - запасание солнечной энергии в виде энергии химических связей. Поглощаемые фотоны возбуждают фотосенсибилизатор, приводя к разделению заряда в нем. Возбужденный электрон переносится на катализатор (водородвыделяющий катализатор, ВВК), который после двукратного восстановления образует молекулу H₂. В качестве фотосенсибилизатора и светопоглотителя часто используют [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-бипиридил), а ВВК часто служат комплексы кобальта

I. Энергетические характеристики разложения воды

3.1. Рассчитайте энтальпию реакции



если известны следующие данные:

- Энтальпия сольватации протона:
 $\Delta H_{\text{aq}}(\text{H}^+) = -1190$ кДж/моль
- Энергия ионизации атомарного водорода:
 $IE_1 = 13.6$ эВ
- Энтальпия диссоциации H₂:
 $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 432$ кДж/моль

В идеале электрохимическое разложение воды на O₂ и H₂ происходит при напряжении 1.23 В при 25 °С. Поскольку для этого процесса $T\Delta S > 0$, необходим подвод теплоты из окружающей среды. Если увеличить напряжение так, что выделяющаяся за счет этого увеличения теплота компенсирует тепловые затраты, процесс называют **термонейтральным**.

Энтальпия образования H₂O(ж) при 25 °С, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285$ кДж/моль.

3.2. **Рассчитайте** (а) энтропию реакции разложения воды $\Delta_r S^\circ$ при 25 °С в расчете на 1 моль H₂O и (б) напряжение,

при котором разложение воды является термонейтральным.

II. Катализаторы

Комплексы типа кобальт-salen (салькомин) - потенциальные катализаторы образования H₂ из протонов и электронов. Структура салькомина приведена ниже:

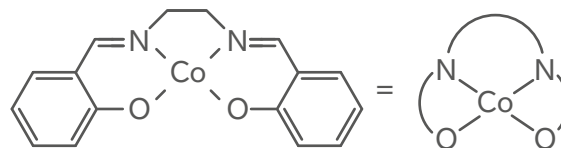


Рис. 1. Структура салькомина

3.3. Определите степень окисления атома кобальта в салькоmine. Укажите геометрию окружения атома кобальта в салькоmine.

В растворе салькомин способен связывать O₂, который соединяет два фрагмента салькомина за счет координации к кобальтовым центрам. Степень окисления обоих атомов Co при этом становится равной +3.

3.4. Нарисуйте структуру образующейся частицы.

Образование H₂ происходит исключительно на кобальтовых центрах. Реакция может быть представлена как 4-стадийный каталитический цикл, начинающийся с Co²⁺ и расходующий 2 H⁺ и 2 электрона. На одной из стадий образуется гидридный комплекс за счет внутримолекулярного электронного переноса.

3.5. Нарисуйте два возможных варианта каталитического цикла с указанием заряда комплекса и степени окисления кобальтового центра. Степень окисления Co не должна быть больше +3. Пометьте стадию с образованием гидридного комплекса звездочкой; стадию расходования H⁺ обозначьте

буквой **C** (химическая реакция), стадию расходования электрона обозначьте буквой **E** (электрохимическая реакция); в качестве примера см. рисунок 2 ниже. [Coll] означает комплекс кобальта с salen.

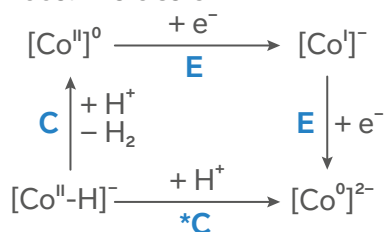


Рис. 2. Пример оформления цикла для вопроса 3.5

III. Редокс-потенциалы

3.6. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов для различных комплексов кобальта, приведенные в таблице 1, напишите, какой комплекс подходит для: а) окисления воды при нейтральном pH, б) восстановления воды при нейтральном pH. Напишите суммарные уравнения реакций для обоих

Таблица 1. Возможные редокс-пары для вопроса 3.6

Редокс-пара Co(III//II)	E° относительно СВЭ
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	+1.92 В
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-/4-}$	+0.55 В
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{1-/2-}$	+0.38 В
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	+0.06 В
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 В
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.6 В

Задача 6. Прямая конверсия метана в метанол (7 баллов)

Метан широко распространен в природе, что делает его привлекательным сырьем для химической промышленности, и, в частности, для производства метанола. Контроль условий такого процесса

процессов (только для комплексов, способных их осуществлять) и рассчитайте электродвижущую силу при нейтральном pH. Потенциал полуреакции восстановления протонов при pH = 7, $T = 298 \text{ K}$ равен -0.41 В.

IV. Взгляд на природный процесс

Хранилищем H_2 -эквивалентов в живой природе служит НАДФН, образующийся из НАДФ⁺ при формальном присоединении гидрид-иона. Структура НАДФН приведена на рисунке 3.

3.7. Нарисуйте структуру НАДФ⁺.

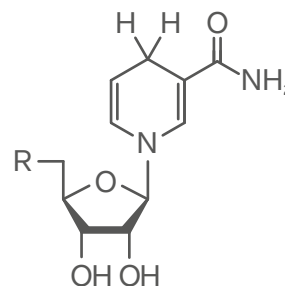
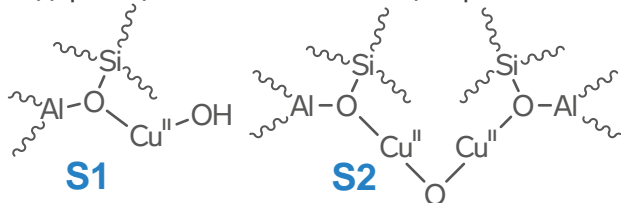


Рис. 3. Структура НАДФН

Молярный коэффициент экстинкции хлорофилла равен $\epsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при длине волны 680 нм.

3.8. Предполагая, что квантовый выход (фотонов в атомы Н) равен $\phi = 20\%$ при длине волны 680 нм, а поток фотонов равен $100 \text{ нЭ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (1 Э = 1 моль фотонов), рассчитайте: а) число фотонов в секунду, б) концентрацию хлорофилла в кювете размером $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$, необходимую для достижения частоты оборотов 1 нмоль H_2 в секунду.

содержащих цеолитных катализаторов выступают источниками только одного атома кислорода, необходимого для окисления метана до метанола. На следующем этапе проводят регенерацию катализатора с использованием кислорода, но в отсутствие метана. На схеме ниже представлены 2 возможных варианта строения медь-содержащих каталитических центров.



В процессе реакции Cu(II) восстанавливается до Cu(I).

6.1. Укажите число центров **S1** и **S2**, необходимых для окисления одной молекулы метана до метанола.

В отсутствие кислорода образующийся метанол не десорбируется с цеолита. Если реакция протекает в емкости с постоянными объемом и температурой (в автоклаве), то падение давления происходит только из-за вступающего в реакцию метана, который можно считать идеальным газом. В автоклаве объемом 1 л, содержащем 200 мг цеолита,

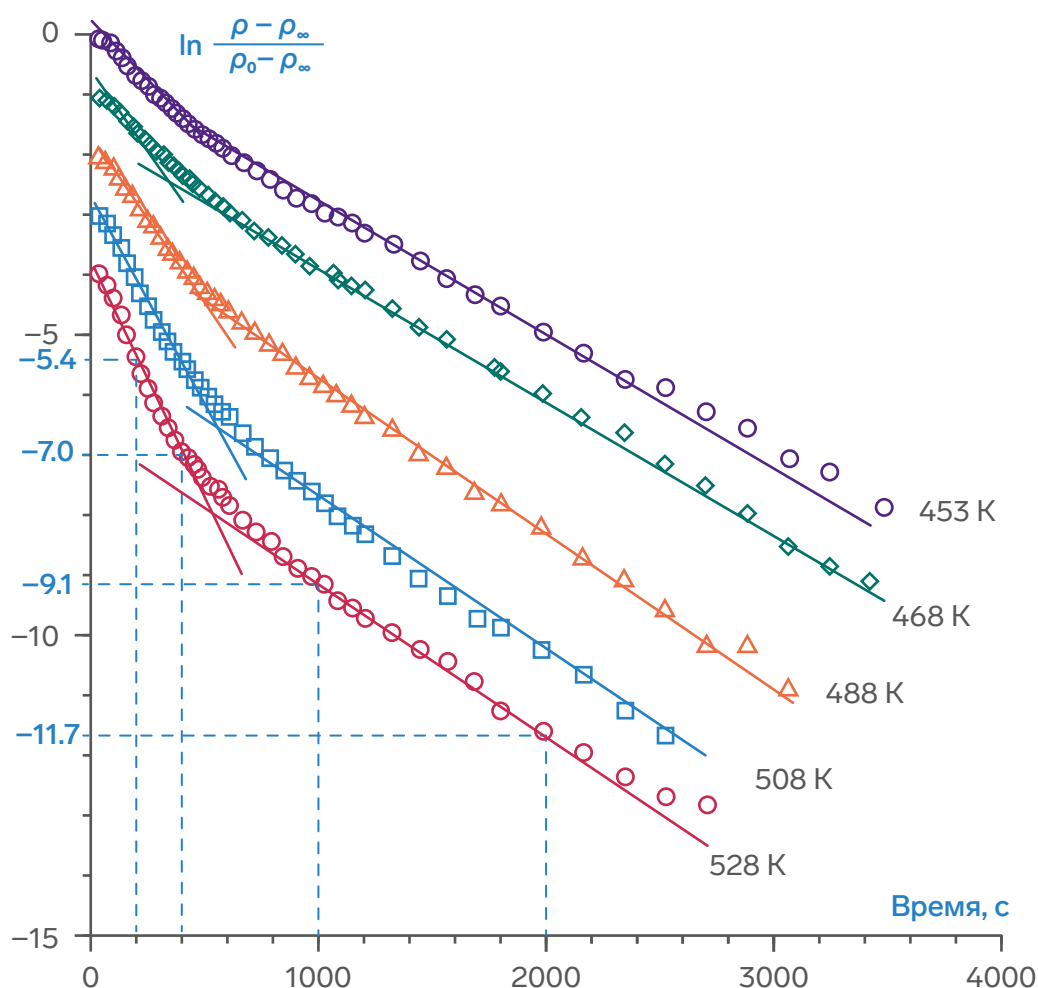


Рис. 1. Полулогарифмический график зависимости нормализованного давления метана p от времени для реакции с медь-содержащим цеолитом, в составе которого имеются центры **S1** и **S2**, в автоклаве при различных температурах. Сплошные линии представляют линии тренда. Пунктирные линии приведены для удобства

в котором массовая доля меди составляет 4.3 %, начальное давление метана $p_0 = 933$ Па снизилось до $p_\infty = 925$ Па после завершения реакции при 528 К.

6.2. Рассчитайте долю прореагировавшей меди в процентах.

6.3. Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Основываясь на них, установите кажущийся порядок реакции окисления CH_4 .

6.4. Запишите кажущееся кинетическое уравнение реакции окисления CH_4 , согласующееся с экспериментальными данными в заданных условиях. В уравнение могут входить концентрация CH_4 , концентрации центров S1 и S2 или константы скорости.

6.5. Из представленных ниже выберите все утверждения, правильно характеризующие кинетику процесса в указанных условиях.

- В реакцию вступают как минимум два типа медьсодержащих центров, каждый из которых характеризуется своей константой скорости.
- Общее окисление метана на медьсодержащем цеолите происходит быстрее при более высокой температуре.
- При более высокой температуре большая часть медьсодержащих центров прореагирует с метаном к моменту окончания реакции.
- При более высокой температуре одна из реакций замедляется.

Парамагнитные центры S1 можно наблюдать с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в то время как диамагнитные сайты S2 не дают сигналов в ЭПР. В спектроскопии ЭПР измеряется число неспаренных электронов. Таким образом, число центров S1 пропорционально интегральной интенсивности I_2 в спектре ЭПР,

т.е. $[S1] \sim I_2$. Регистрацию спектров проводили при различных температурах T , а также в различные моменты времени t после начала реакции в случае каждой из температур.

6.6. Линеаризуйте зависимость $I_2(t)$. Полученное выражение должно включать константу скорости потери центров S1.

6.7. Отметьте галочками каждое измерение, которое необходимо откалибровать по известному стандарту Cu(II).

- Общее количество парамагнитных центров Cu(II) в образце
- Концентрация парамагнитных центров Cu(II) в образце
- Константа скорости
- Виды различных парамагнитных Cu(II) частиц в образце

Из ЭПР-измерений известно, что константа скорости реакции с S1-центрами при 528 К составляет $2.604 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

6.8. С учетом рисунка 1 и на основании расчета укажите, быстрее или медленнее метан реагирует с центрами S2, чем с центрами S1.

- Метан быстрее реагирует с S1
- Скорость обеих реакций одинакова
- Метан быстрее реагирует с S2

Метанол может быть подвергнут дальнейшей конверсии в олефины с использованием различных цеолитных катализаторов. В этом процессе наблюдается образование промежуточного продукта с молярной массой 86.09 г/моль; результаты элементного анализа – 55.8 масс.% C, 7.0 масс. % H; ^1H ЯМР спектр содержит четыре сигнала с различными химическими сдвигами: **a**: 12.2 м.д. (1H, синглет), широкий, исчезает при добавлении D_2O ; **b**: 6.3 м.д. (1H, дублет); **c**: 5.7 м.д. (1H, дублет); **d**: 2.0 м.д. (3H, синглет).

6.9. Нарисуйте структуру промежуточного продукта и укажите протоны а и d.

Министерство энергетики США определило 12 химических соединений, содержащих только С, Н и О, в качестве соединений-платформ. Данные вещества легко получить из возобновляемого сырья, а также на их основе можно синтезировать множество различных производных. Одним из них является соединение А, которое может быть либо подвергнуто дальнейшим превращениям, либо использовано, например, в медицинских целях или как мощное средство.

- ¹Н ЯМР в ДМСО: 7.81 м.д. (а, синглет), 13.0 м.д. (b, синглет, широкий, исчезает при добавлении D₂O), оба сигнала имеют одинаковую интегральную интенсивность.
- ¹³С ЯМР: 165.1 м.д. (1), 150.6 м.д. (2) и 120.6 м.д. (3).
- Молярная масса: 156.03 г/моль.
- Элементный анализ: 46.15 масс.% С, 2.56 масс.% Н.

6.10. Приведите возможную структуру А, соотнесите (подпишите) все протоны и углерод 1.

Полный официальный комплект заданий на английском языке и в русском переводе можно найти на сайте химфака МГУ <http://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp55/>

Следующая, 56-я МХО (www.icho2024.sa/en) пройдет с 22 по 31 июля 2024 г. в столице Саудовской Аравии Эр-Рияде. Девиз олимпиады – «Создадим связи» (Build the bonds). Уже можно готовиться. Очень хочется, чтобы среди участников нашей программы были будущие золотые медалисты МХО!



Задачи преподавателей

Подбор и
редактирование
задач:

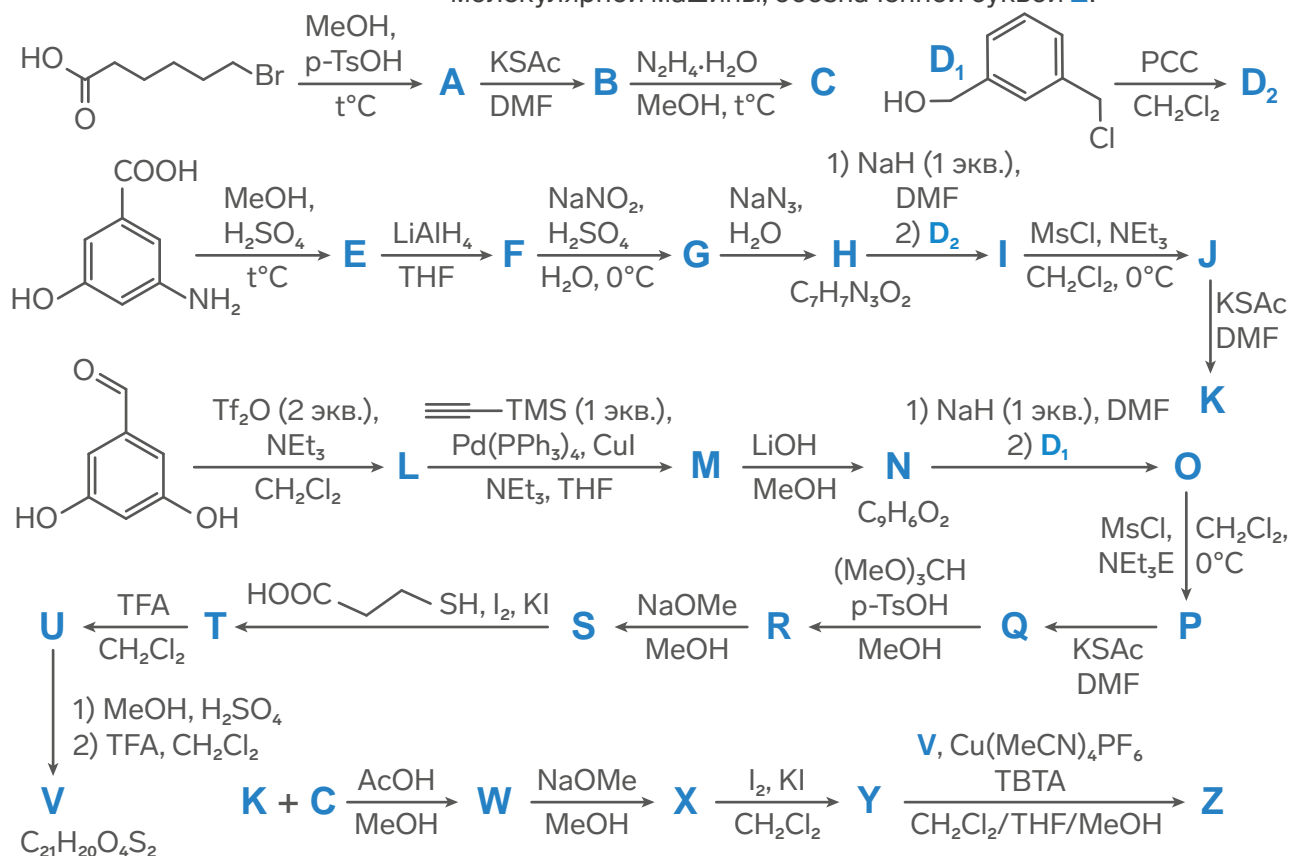
Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XIII химической образовательной программы,
доцент МГУ имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук

Задача 1. Шаг за шагом

Жигилева Екатерина
Андреевна

Транспортный белок кинезин известен своим свойством переносить грузы в клетке, двигаясь нанометровыми шагами по микротрубочкам. Вдохновлённые этой биологической молекулой, химики из группы Дэвида Ли синтезировали низкомолекулярное соединение со схожей функцией. Полученный ими наноробот имеет две «ноги» и способен совершать крохотные шаги в заданном направлении под действием химических реагентов. Правда, в отличие от кинезина, искусственный робот пока не может перемещать какие-то грузы. На схеме ниже приведён синтез этой молекулярной машины, обозначенной буквой **Z**.



1. Расшифруйте схему синтеза и приведите структурные формулы соединений **A-Z**. Дополнительно известно, что в соединении **C** $\omega(S) = 15.69\%$, а в соединении **Z** присутствуют 5 ароматических циклов и 1 неароматический.

Молекула **Z** состоит из неподвижного фрагмента – назовём его «дорогой» – и подвижного фрагмента с «ногами», которые перешагивают с одного положения на «дороге» на другое в результате химических реакций. При этом, «ноги»

приводятся в движение различными путями. Так, в случае первой «ноги» шаг происходит в результате действия кислоты, а во втором случае передвижение осуществляется за счёт двух последовательных окислительно-восстановительных реакций.

2. Укажите «дорогу» и «ноги» перемещающегося фрагмента в молекуле **Z**. Какая «нога» шагает под действием кислоты, а какая в ходе окислительно-восстановительных превращений?

Задача 2. Чудеса химической маскировки

Крысанов Никита Сергеевич

*Ты так долго носишь маску, что забываешь, кто ты был под ней
Гордон Дитрих*

Неорганической химии широко известны случаи удивительной «маскировки», при которой некоторые группы атомов своими свойствами очень сильно напоминают другие элементы.

Для получения широко известной легколетучей «маскирующей» жидкости **A** с неприятным запахом обычно используют два бесцветных газообразных бинарных вещества **B** и **C**, имеющих колоссальное значение для современной промышленности. Их молярные массы отличаются на 1 г/моль. Реакцию между этими соединениями проводят в присутствии кислорода воздуха на платиновом катализаторе при высокой температуре (реакция 1).

В водных растворах соединение **A** проявляет слабые кислотные свойства. Его взаимодействие с гидроксидом калия приводит к печально известному соединению **D** (реакция 2), натриевый аналог которого нашёл широкое применение в современной рудодобывающей отрасли.

При аккуратном добавлении **D** к водному раствору медного купороса образуется бесцветный газ **E** в 1,793 раза тяжелее воздуха (реакция 3). В атмосфере кислорода **E** сгорает светло-фиолетовым пламенем, обладающим температурой вплоть до 4500°C (реакция 4). Это вещество взаимодействует с водным раствором гидроксида калия с образованием смеси из двух солей – **D** и **F** (реакция 5), анион последней из которых принёс широкую известность Фридриху Вёлеру.

Взаимодействие белого порошка **D** и молекулярного хлора приводит к образованию одного из самых ядовитых газов – трёхатомного **G** – с относительной плотностью по неону 3,075 (реакция 6). Это вещество впервые применили в качестве боевого отравляющего вещества на полях Первой мировой войны в 1916 году. Соединение **G** легко разлагается под действием калиевой щёлочи, при этом одним из продуктов является соль **F** (реакция 7)

1. Определите формулы веществ **A – F**
2. Приведите уравнения *реакций 1 – 7*
3. Какое применение нашёл в современной рудодобывающей отрасли натриевый аналог соли **D**?
4. С какой основной целью производится более тяжёлый из бесцветных газов **C**? Имена каких двух выдающихся немецких нобелевских лауреатов носит название промышленный метод его получения?.

Задача 3.

Курамшин Булат Камилевич

При электролизе раствора органического вещества X в жидком Y ($T_{\text{кип}} = 20^{\circ}\text{C}$) на аноде образуется соединение Z, содержащее 9.76% элемента A и 13.03% элемента B по массе, причем превращение X в Y требует переноса 16 электронов.

При окислении кислородсодержащими окислителями X в одну стадию образует известный растворитель U, который при дальнейшем окислении способен образовывать W, применяющийся как высокотемпературный полярный апротонный растворитель.

1. Запишите формулы X, Y, Z, U, W. Дополнительно известно, что Y – неорганическое соединение.
2. Предложите продукты электролиза в жидком Y
 - а) аммиака
 - б) уксусной кислоты,
 - в) ацетонитрила,
 - г) триметилфосфина.



Задачи учителей и победителей конкурса задач

Подбор и
редактирование
задач:

Учитель
Алексеева Екатерина
Николаевна

Курамшин Булат Камилевич

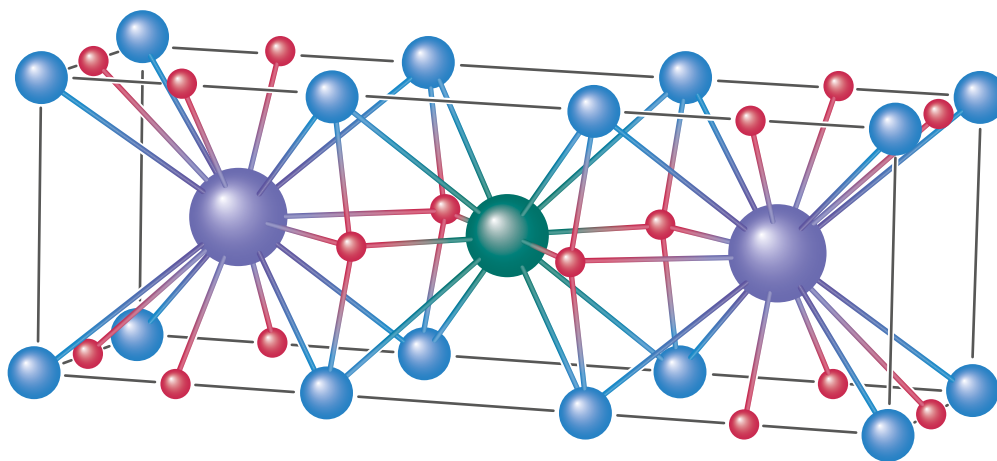
аспирант КФУ, член ЦПМК ВСОШ по химии
педагог дополнительного образования Лицея №131 г.Казани
преподаватель XIII химической образовательной программы

Задача 1.

В лаборатории у химика Эдуарда обнаружили три склянки с нитратами. Первый нитрат содержит по массе 42,77% неизвестного металла.

Навеску нитрата второго металла, массой 39,195 г химик растворил в воде, а потом добавил избыток раствора серной кислоты, в результате выпал белый осадок, нерастворимый в кислотах и основаниях, массой 35,01 г.

Навеску нитрата третьего металла массой 0,9378 г Эдуард поместил в мерную колбу на 100 мл, растворил в небольшом количестве воды, а затем довел раствор до метки. Химик отобрал аликвоту на 10 мл и провел титрование 0,0500 М раствором ЭДТА: пошедшие на титрование объёмы в трех повторенных опытах составили 10.3, 9.8 и 9.9 мл, соответственно.



Эдуард вспомнил, что совсем недавно читал статью о соединении, которое получается прокаливанием имеющихся у него нитратов. В статье была приведена элементарная ячейка данного вещества.

Эдуард решил повторить прочитанный им синтез, в результате он получил высокотемпературный сверхпроводник (ВТСП) с похожим составом, массовая доля самого легкого металла в нем составила 26,90%.

1. Установите формулы нитратов металлов, загаданных в задаче. Определите точную формулу ВТСП, полученного Эдуардом.
2. Запишите уравнение реакции синтеза ВТСП.

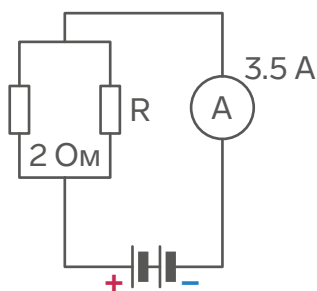
Задача 2.

Учитель
Ласкателев Евгений
Валерьевич

1,150 г минерала **X** прокалили до постоянной массы. Образовалось (после приведения к н.у.) 280 мл газа **A** с плотностью 1,964 г/л и твёрдый остаток, состоящий из двух веществ **B** и **B**. Твёрдый остаток смешали с избытком угля и прокалили, а затем продукты реакции обработали водой. В результате получилось 0,21 л (н.у.) смеси двух газов **Г** и **Д**, имеющих одинаковый качественный состав (плотность смеси по водороду 15,33), осадок **E** и 250 мл раствора вещества **Ж**. Вещество **E** прокалили, после чего масса остатка составила 0,25 г. Из раствора **Ж** взяли пробу объёмом 25 мл и оттитровали раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л, причём для нейтрализации этой пробы потребовалось 12,5 мл кислоты. Известно, что газ **A** даёт осадок при пропускании через избыток раствора гидроксида бария.

1. Определите формулы веществ **A-Ж** и формулу минерала **X**. Все ответы должны быть подтверждены расчётами.
2. Приведите уравнения химических реакций, упомянутых в задаче.
3. Определите массовые доли **Г** и **Д** в газовой смеси (пусть для определённости $M(\Gamma) < M(\Delta)$).
4. Как называется минерал **X**? В каком районе Липецкой области имеется его промышленное месторождение?

Победитель конкурса
Авхадеев Айрат



Задача 3. Титановая батарейка в сети.

Дан гальванический элемент:



Два таких ГЭ при температуре 298К соединены последовательно и подключены к электросхеме:

Определите Сопротивление резистора R, если известно, что концентрации TiCl_3 и HgCl_2 равны 0.1145M и 1.310M соответственно, и ответьте на вопросы:

1. Что является окислителем и восстановителем в ГЭ?
2. Что в данном ГЭ является анодом и какой на нем заряд?
3. Какая реакция происходит в ГЭ? Запишите ее уравнение в ионном виде.

Внутренним сопротивлением ГЭ можно пренебречь

Справочные данные:

$$E^\circ(\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}) = -1.628 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}) = 0.850 \text{ V}$$

Задача 4. Не все то золото...

В средневековые времена представления о свойствах веществ было сильно основаны на их внешнем виде и других легко воспринимаемых свойствах. Так, например, PbCl_2 могли смело принять за лекарство, хотя сейчас всем известна токсичность свинца.

Но уже в наше время познания в химии Pb намного глубже. Например, известно соединение **A**, синтез которого осуществляется по реакции PbCl_2 с LiR. В соединении **A** $\omega(\text{Si}) = 17.198\%$, $\omega(\text{O}) = 3.266\%$, атомы Pb имеют КЧ=4. Молекула **A** содержит два атома Cl, а также всего 2 метоксигруппы. **A** не содержит атомов Li и не содержит связей Si-H, Si-Pb.

Задания:

1. Определите соединение **A**.

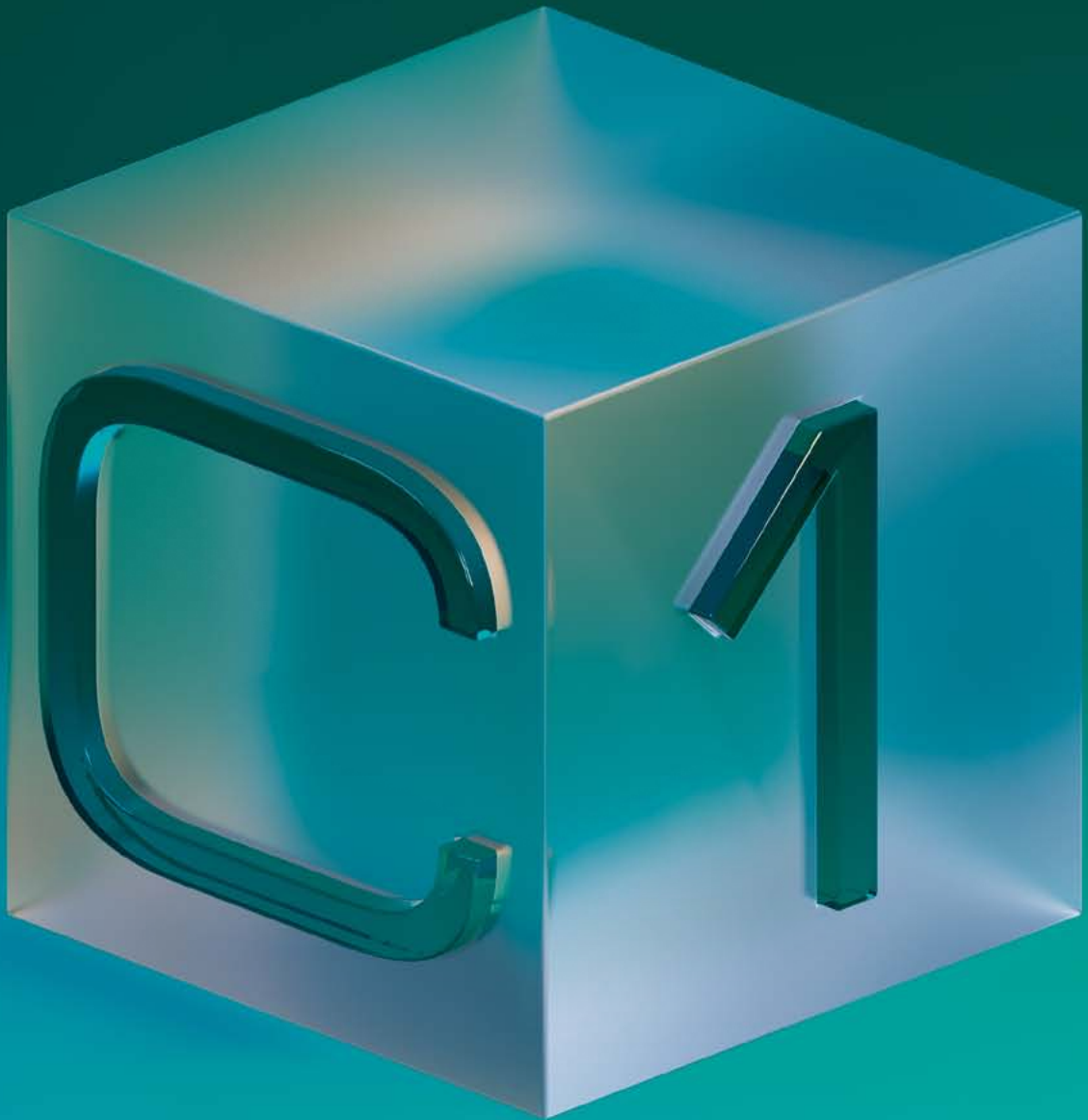
Победитель конкурса
Николаенко Ян

Химия становится для меня всё более интересной, открываются новые ее разделы, связанные с другими науками

Анна Богданова, г. Вологда

Ежедневно химия открывается мне с новых сторон, каждая из которых увлекательнее предыдущей

Виктория Соляник, г. Ижевск



Особенности химии редкоземельных элементов

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XIII химической образовательной программы,
доцент МГУ имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук

К редкоземельным элементам (РЗЭ) принято относить 16 элементов периодической системы, расположенных в 3 группе. Это два d-металла иттрий и лантан, а также 14 лантаноидов, в атомах которых происходит последовательное заполнение электронами 4f-подуровня. Находящийся в третьей группе выше иттрия 3d-металл скандий в РЗЭ не включают из-за специфической химии его соединений. В литературе принято разделять РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппу, причем элементу 5 периода иттрию ближе оказывается более тяжелые лантаноиды, соответствующие ему по радиусу.

В природе все РЗЭ вместе с актиноидом торием содержатся в монаците – фосфате LnPO_4 . Вскрытие монацита концентрированной сер-

ной кислотой переводит лантаноиды в раствор, из которого осаждают смесь гидроксидов. Ее переводят в хлориды, из которых электролизом расплава получают мишметалл (от немецкого Misch – смесь), содержащий практически все РЗЭ, кроме радиоактивного прометия Pm. В составе мишметалла, как и в исходном монаците, преобладают два редкоземельных элемента – церий и лантан.

Близость химических свойств лантаноидов сильно усложняет процесс их разделения, исторически осуществляемый путем многократных перекристаллизаций, а в настоящее время основанный на экстракции и ионном обмене. Именно этим объясняется открытие в 1841 г в земле «церии», то есть в оксиде CeO_2 , помимо лантана еще одного элемента,

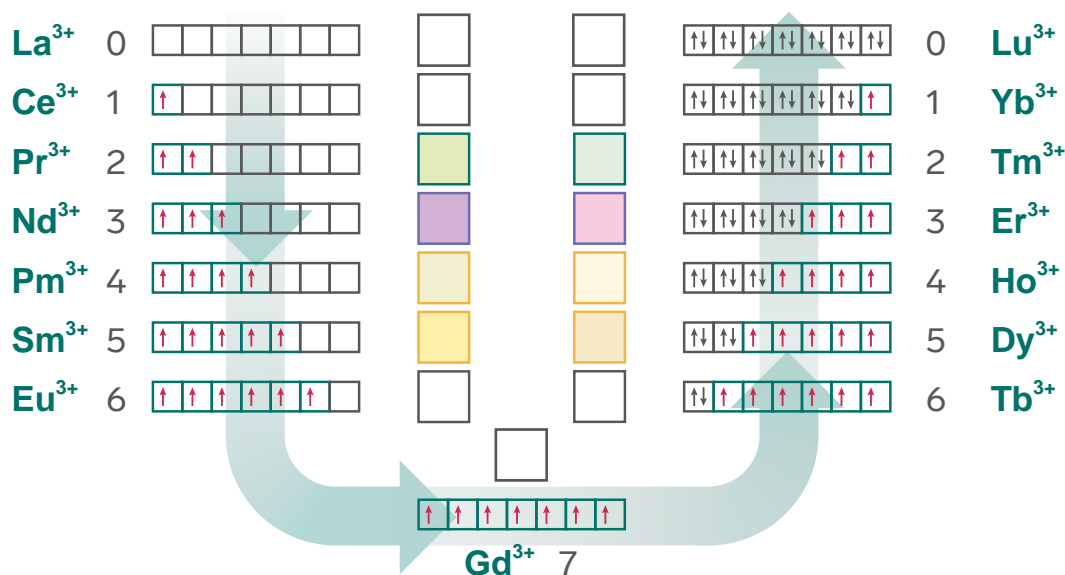


Рис. 1. Электронные конфигурации и окраска ионов лантана и лантаноидов(+3)

названного дидимом (Di), что в переводе с греческого означает «близнец». Символ дидима мы встречаем и в первом варианте Периодической таблицы, составленным Д.И. Менделеевым в 1869 году. Однако уже в 1874 году было доказано, что дидим представляет собой смесь, по крайней мере, двух элементов. Их назвали празеодим и неодим. Последним из РЗЭ был открыт радиоактивный элемент прометий Pm.

В соединениях РЗЭ наиболее часто проявляют степень окисления +3 (рис. 1). Для некоторых из них (например, для лантана, гадолиния и лютеция), в неорганических соединениях она является единственной. В то же время, практически все РЗЭ могут быть переведены в циклопентадиенильные комплексы LnCp_2 , получаемые пропусканием раствора $\text{Ln}(\text{Cp})_2\text{I}$ в циклогексане через колонку с интеркалятом калия в графите.

При движении по ряду La – Lu наблюдается последовательное уменьшение атомного и ионного радиуса, за которым закрепился термин «лантаноидное сжатие» (Рис. 2). Это приводит к увеличению констант устойчивости комплексов, которые у лютеция всегда более устойчивы, чем у лантана. Для элемен-

тов начала ряда координационное число (КЧ) в комплексах с некоторыми лигандами может достигать 9, а иногда и выше. Для элементов конца ряда оно, как правило, меньше на единицу. Смена КЧ обычно наблюдается на диспрозии. Однако внимательное изучение зависимости констант образования комплексов лантана и лантаноидов от порядкового номера выявляет более сложную зависимость. Так, в комплексах с N,N-тетрапиколилэтилендиаминном (TPEN) быстрый рост значения констант в ряду La – Nd сменяется более плавным увеличением с локальным максимумом на самарии. Затем следует понижение устойчивости с минимумом на гадолинии и дальнейший рост к концу ряда. Такая немонотонная зависимость еще заметнее проявляется в константах экстракции ионов Ln^{3+} из водной среды некоторыми органическими растворителями (рис. 3). В литературе за ней закрепилось название «или тетрад-эффекта». При этом весь ряд La – Lu

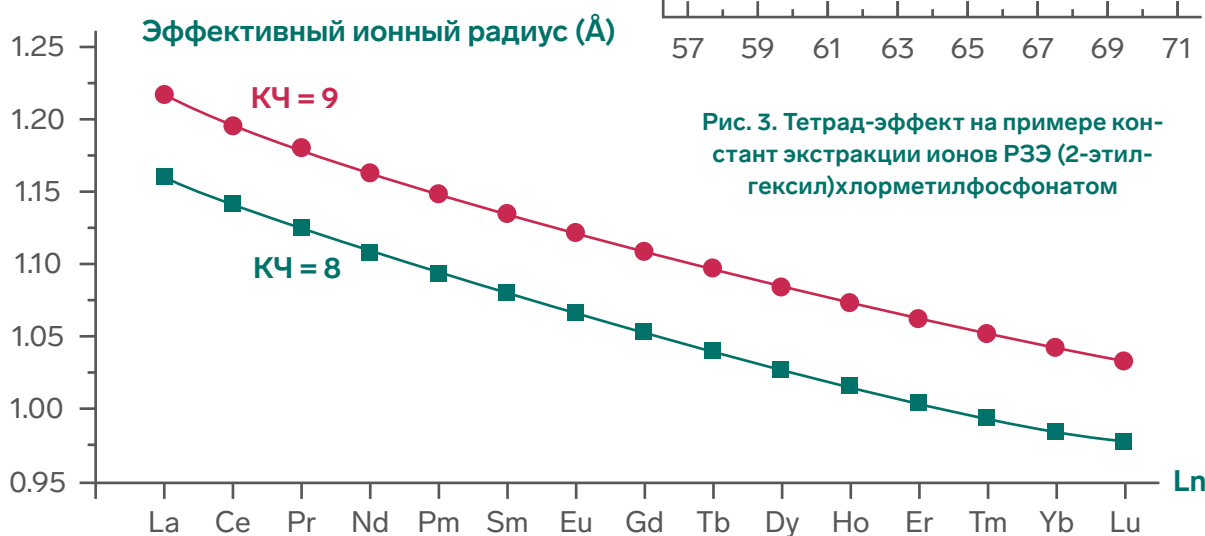


Рис. 2. Изменение ионного радиуса по редкоземельному ряду

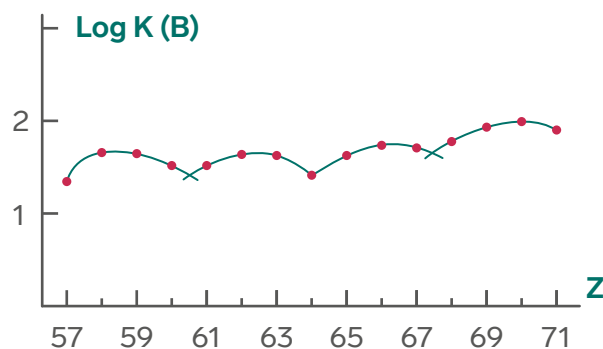
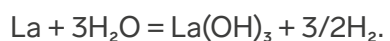


Рис. 3. Тетрад-эффект на примере констант экстракции ионов РЗЭ (2-этилгексил)хлорметилфосфонатом

авторы разбивают на четыре тетрады (La – Nd, Pm – Gd, Gd – Ho, Er – Lu), причем гадолиний, находящийся в центре этого ряда, входит в состав сразу двух тетрад – второй и третьей. Наличие такого эффекта наглядно демонстрирует, что связь атома Ln с лигандом не является чисто ионной, а имеет ковалентный вклад, который напрямую связан с их электронным строением. Отрыв третьего валентного электрона облегчается у атомов с наполовину (Gd 4f⁷5d¹6s²) и полностью (Lu 4f¹⁴5d¹6s²) заполненным f-подуровнем, а также в тех случаях, когда f-подуровень заполнен на одну четверть (формально этому соответствует интервал Nd-Pm) и три четверти (между Ho и Er). Эти интервалы как раз и соответствуют границам тетрад, на которых ионы Ln³⁺ оказываются наиболее устойчивыми, а их связь с лигандами при образовании в комплекс имеет наибольший ионный вклад. Соответственно, можно ожидать, что константы устойчивости комплексов на границах тетрад будут ниже, чем внутри каждой тетрады.

В форме простых веществ лантаноиды представляют собой серебристо-белые металлы, активность которых последовательно убывает в ряду La-Lu. Расположенный в начале этого ряда металл лантан, подобно кальцию, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород и образуя белый осадок гидроксида, вызывающего окрашивание фенолфталеина



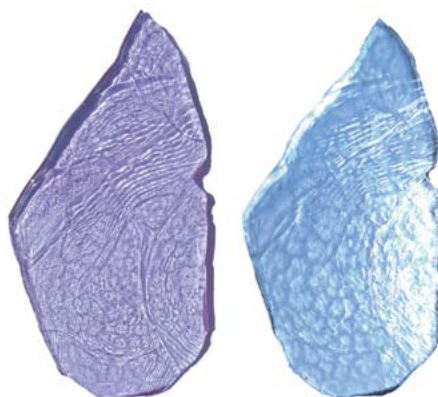
Аналогичным образом ведет себя и церий. А вот иттербий и лутеций при комнатной температуре с водой реагируют медленно, хотя с горячей водой реакция протекает быстро.

Мелкодисперсный оксид лантана La₂O₃ жадно поглощает воду и при этом разогревается, как негашеная известь:



Сильно прокаленный оксид реагирует только с горячей водой.

Соли некоторых РЗЭ имеют характерную окраску. Так, эрбий запоминается яркой розовой окраской, неодим – фиолетовой, празеодим – зеленой, гольмий – желтой. Такие же окраски имеют и растворы этих солей, а также образующие ими гидроксиды. А вот соли церия(+3), гадолиния, лантана, иттербия и лутеция бесцветны. Интересно, что ионы РЗЭ с одинаковым числом неспаренных электронов (например, Sm³⁺ и Dy³⁺) имеют близкую окраску. Любопытно, что окраска гольмия и неодима зависит от освещения. На солнечном свете или при освещении светодиодными лампами гольмий желтый, под ртутной люминесцентной лампой дневного света – ярко-розовый. Соли неодима в этих условиях имеют соответственно, фиолетовый и синий цвет.



Неодимовое стекло при разном освещении

Соли лантаноидов имеют сходную растворимость. Хорошо растворимы в воде хлориды, бромиды, иодиды и нитраты. Сульфаты РЗЭ мало растворимы и имеют обратную температурную зависимость растворимости. А вот карбонаты, фториды, фосфаты, карбонаты и оксалаты растворимы плохо и выпадают в осадок.

Ионы начала редкоземельного ряда (La – Nd) в растворе образуют, преимущественно, нонаквакомплексы [Ln(H₂O)₉]³⁺ с геометрией тригональной призмы (Рис. 4.), а для лантаноидов

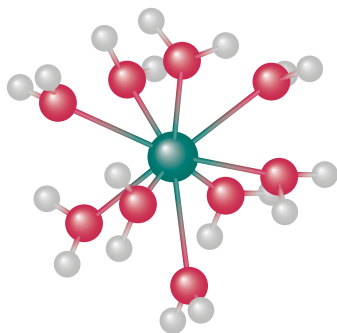
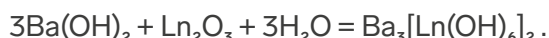


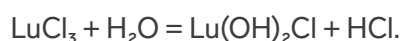
Рис. 4. Строение аква-иона $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

второй половины ряда (Gd – Lu) характерны октааквакомплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, имеющие форму квадратной антипризмы. Для прометия и европия известны обе эти формы. Однако, в кристаллогидратах РЗЭ возможно присутствие и октаэдрических $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ ионов, примером служат перхлораты. Известны анионные комплексы, например $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$, выделяющийся в виде оксониевой соли из сернокислотных растворов сульфата церия(+3). Еще один пример – нитратный комплекс $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ практически не растворим даже в крепких растворах щелочей, что доказывает его основность. В то же время, гидроксид лютеция образует гидросо-комплексы. Автоклавым гидротермальным синтезом были получены бесцветные кристаллы $\text{Ba}_3[\text{Ln}(\text{OH})_6]_2$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$:

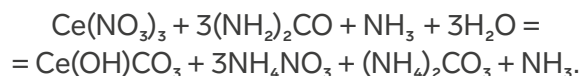


Они оказались изоструктурны аналогичному гидроксид алюминату. Обратите внимание, что в сильно щелочных средах координационное число РЗЭ имеет тенденцию к уменьшению, как и в соединениях других элементов. Из хлорида лютеция при нагревании его спиртового раствора в автоклаве получена основная соль $\text{Lu}(\text{OH})_2\text{Cl}$, что доказывает протекание гидролиза:



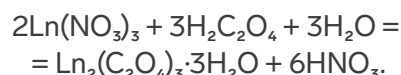
В то же время, гидрат хлорида лютеция, как и других РЗЭ, может быть обезвожен при нагревании в токе сухого хлороводорода или нагреванием смеси кристаллогидрата с твердым хлоридом аммония. Этим пользуются на практике для получения безводных хлоридов, электролизом расплава которых получают металлы.

При действии на соли РЗЭ растворами карбонатов или гидрокарбонатов могут быть осаждены как средние соли, например, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, так и продукты их гидролиза, например, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}$. Во избежание гидролиза средние соли осаждают гидрокарбонатом аммония, при этом дополнительно насыщают раствор углекислым газом. В гидротермальных условиях из нитрата церия(+3) и карбамида получен основной карбонат $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$:

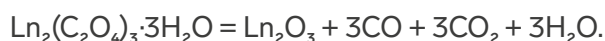


При автоклавном синтезе с использованием избытка среднего карбоната образуются карбонатные комплексы, например, $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]$.

Для осаждения ионов РЗЭ из раствора удобно использовать щавелевую кислоту или оксалат аммония:



Образующийся осадок оксалата РЗЭ имеет произведение растворимости $K_s \sim 10^{-30}$. Этот осадок растворим в азотной кислоте, поэтому полноты осаждения можно добиться, подщелачивая раствор аммиаком. При нагревании оксалаты сначала теряют кристаллизационную воду, а затем разлагаются, в конечном счете превращаясь в оксид.



В избытке оксалата аммония осадки оксала-

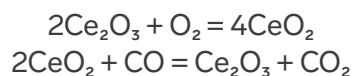
тов РЗЭ не растворяются, но при нагревании в автоклаве удается перевести их в анионные комплексы, например, $\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

В химии РЗЭ (+3) встречаются и необычные соединения, например, синтезированная в 2016 году серия галлоборатов состава $\text{Ln}_2\text{Ga}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_{12}][\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$. В ней роль ионов РЗЭ, имеющих большой радиус, сводится к стабилизации структуры, содержащей два различных полиядерных циклических борат-иона.

Некоторые РЗЭ способны образовывать соединения в степенях окисления +2 и +4. Прежде всего это проявляется в том случае, когда образующиеся ионы имеют вакантные (Ce^{4+} , $4f^0$), наполовину заполненные (Eu^{2+} и Tb^{4+} , $4f^7$), и полностью заполненные (Yb^{2+} , $4f^{14}$) f-орбитали. В водных растворах известны ионы Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} и Ce^{4+} . Менее устойчивы соединения элементов с иными электронными конфигурациями, например, Pr^{4+} ($4f^1$), Dy^{2+} ($4f^8$), Tm^{2+} ($4f^{13}$). Степень окисления +4 стабилизируют фторидными или оксидными ионами, тогда как низкую степень окисления +2 - бромид- и иодид-ионами (рис. 5).

Церий при сгорании в кислороде образует диоксид CeO_2 , тербий и празеодим – смешанные оксиды Tb_4O_7 и Pr_6O_{11} . В хлоре все РЗЭ превращаются в трихлориды.

Оксид церия(+3) может использоваться как катализатор окисления угарного газа в углекислый:



Соединения церия(+4) находят широкое применение в органической химии в качестве окислителей: с их помощью можно окислить толуол в бензальдегид, превратить производные нафталина в тетрагидроантрахинон. Методом цериметрического титрования определяют такие восстановители, как железо(+2), олово(+2), в качестве титранта обычно используют сульфат церия(+4) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это вещество представляет собой желтые кристаллы, растворимые в воде с образованием желтого раствора. При действии соляной кислоты раствор постепенно выделяет хлор, а окраска, вызванная ионами церия(+4), исчезает:



В кристаллической структуре сульфата церия(+4) атом церия имеет КЧ = 8, он находится в окружении четырех молекул воды и четырех атомов кислорода от различных сульфатных групп, выступающих мостиками между разными атомами церия. Синтез сульфата церия(+4) проводят из оксида церия

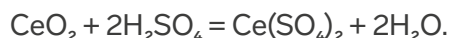
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			(+2)		(+2)	+2						(+2)	+2	
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	(+4)					+4	(+4)					

Рис. 5. Степени окисления лантана и лантаноидов



Рис. 6. Структура и порошок $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

и серной кислоты:



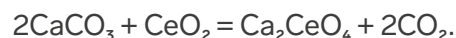
А вот в присутствии аммиака кристаллизуется церий-аммоний сульфат $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$, он образует оранжевые кристаллы, анионы которых состоят из двух атомов церия, соединенных двумя сульфатными мостиками (рис.6).

Ионы церия(+4) в водном растворе гидролизуются гораздо сильнее, чем трехзарядные катионы лантаноидов. Так, даже при $\text{pH} < 0$ в таких растворах присутствуют полиядерные оксо-катионы, например, выделенный в виде соли с глицином катион $[\text{Ce}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$. Такие ионы служат зародышами для формирования осадка «гидроксида церия(+4)», сначала в виде наночастиц, а затем в виде осадка нестехиометрического состава, легко теряющего воду и переходящего в диоксид церия.

Мощным окислителем ($E = 1,6 \text{ В}$) является перхлорат церия $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$. А вот нитрат церия(+4) в индивидуальном виде неизве-

стен, хотя описан как соединение включения в структуру графита, образующуюся при кипячении суспензии диоксида церия в концентрированной азотной кислоте. В то же время, известен оранжевый церий-аммоний нитрат $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, широко использующийся в органической химии как окислитель.

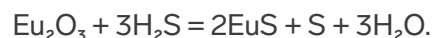
Раствор этой соли под действием щелочи выделяет коричневатый осадок гидратированного диоксида церия CeO_2 , который, в отличие от оксида церия(+3) амфотерен. Безводный CeO_2 имеет структуру флюорита. Хотя он нерастворим в щелочах, спеканием диоксида церия с карбонатами получают цераты(+4):



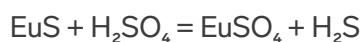
Кристаллы этого вещества, допированные европием(+3), являются хорошим красным люминофором.

Свежеосажденный диоксид церия может быть растворен в насыщенном растворе карбоната аммония с образованием карбонатных комплексов церия(+4), например, $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, окислительный потенциал которого ($E^\circ = -0,3 \text{ В}$) значительно ниже, чем у сульфата или перхлората церия. Более сильными окислителями являются желтые гексахлорцераты(+4), например, $(\text{NH}_4)_2[\text{CeCl}_6]$.

Среди всех РЗЭ в степени окисления (+2) легче всего получить европий. Однако и он, несмотря на близость по электронному строению (если забыть о наполовину заполненному 4f-подуровне) к стронцию, с которым европий(+2) имеет близкий ионный радиус, способен постепенно восстанавливать воду. Поэтому устойчивыми его формами являются безводные соли – сульфид EuS и получаемый из него сульфат EuSO_4 . Для получения сульфида EuS со структурой NaCl над оксидом европия, нагретым до 1150°C , пропускают сероводород:



При этом порошок оксида европия становится черным – именно так выглядит сульфид европия(+2). Действием разбавленной серной кислотой его переводят в сульфат, выделяющийся из раствора в виде белого осадка.



Неудивительно, что это вещество изоструктурно сульфату стронция.

Из сульфата европия(+3) эту соль можно получить восстановлением амальгамой цинка или даже простым нагреванием в инертной атмосфере, но строго при 500°C.

Гидроксид европия(+2) $\text{Eu}(\text{OH})_2$ представляет собой желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, то есть проявляющие свойства щелочи. Водные растворы его неустойчивы из-за окисления. Для получения этого вещества металлические стружки европия вводят в реакцию с 10М раствором гидроксида натрия при охлаждении. Выделившийся осадок гидроксида отделяют. Роль гидроксида натрия в этой методике сводится к высаливанию гидроксида европия.

Гидроксид европия(+2) – это сильное основание, однако его высокая восстановительная

активность препятствует использованию его в реакциях ионного обмена.

Из всех РЗЭ (Таблица 1) в настоящее время наиболее востребован неодим. Неодимовые магниты, представляющие собой тройные сплавы, содержащие интерметаллид $\text{Fe}_2\text{Nd}_{14}\text{B}$, обладают большой мощностью, что делает их незаменимыми в производстве электрогенераторов для ветряных турбин, электродвигателей, приборов МРТ. До начала эпохи неодимовых магнитов, в 1970-е – 1980-е годы, большой популярностью пользовались самарий-кобальтовые магниты, содержащие интерметаллиды SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Оксиды неодима, церия, эрбия и празеодима используют для производства цветных стекол. Оксид церия входит в состав полировальных паст. Наноразмерные оксиды, а также соли, комплексы и алкильные производные РЗЭ применяют в качестве катализаторов, например, в стереоспецифической полимеризации диенов. Сразу несколько РЗЭ входят в состав аккумуляторов мобильных устройств, а также в приборы ночного видения. Люминесцентные метки на основе европия, ярко светящиеся при облучении ультрафиолетом, используются для защиты некоторых купюр от подделки. Общегодовой спрос на РЗЭ уже сейчас превышает 190 тыс тонн.

Таблица 1. Применение РЗЭ.

Металл	Применение
Eu, Tb, Er	волоконная оптика
Eu, Tb	светодиоды, люминесцентные лампы
Nd, Eu, Tb, Dy, Pr	смартфоны, мобильные устройства
Eu, Tb, Gd, Pr, Ce	плоскопанельные дисплеи
Nd, Tb, Pr, Dy, Pm	магнитно-резонансная томография
Nd	гидрогенераторы, беспроводной инструмент
La, Ce	катализаторы (каталитический крекинг и др)



Домино-реакции

Качмаржик Александр Денисович

победитель всероссийской олимпиады студентов "Я - профессионал" по химии, член жюри заключительного этапа ВсОШ

При проведении сложных селективных многостадийных синтезов важно учитывать не только хемо- и стереоселективность используемых реагентов, но также и возможность оптимизации – проведение синтеза с использованием как можно меньшего числа стадий без потерь в выходе целевого продукта. Наиболее элегантным способом уменьшения числа стадий является использование домино-реакций. Домино-реакциями называются реакции, приводящие к образованию и/или разрыву двух и более связей в рамках одного процесса (в одних и тех же условиях), причем каждое последующее превращение становится возможным только после образования новой функциональной группы, непосредственно участвующей далее в реакции. Название этого класса реакций отсылает к последовательному падению друг за другом костяшек для игры в домино, стоящих на ребрах друг за другом: падение одной костяшки на соседнюю приводит к падению следующей – и так далее. Сам

термин «домино» был введен в органическую химию Лутцом Титце в 1993 году.

Среди достоинств домино-реакций также стоит выделить соответствие данной идеи концепциям зеленой химии, поскольку существенно уменьшается количество стадий и, как следствие, количество используемых растворителей, расходующихся при синтезе и очистке.

В качестве простых и понятных примеров домино-реакций можно привести многокомпонентные конденсации, такие как реакция Манниха и мезитиленовая конденсация ацетона (рис. 1).

К домино-реакциям также относится достаточно известная четырехкомпонентная конденсация амина, карбонильного соединения, карбоновой кислоты и изонитрила, также известная как реакция Уги (рис. 2).

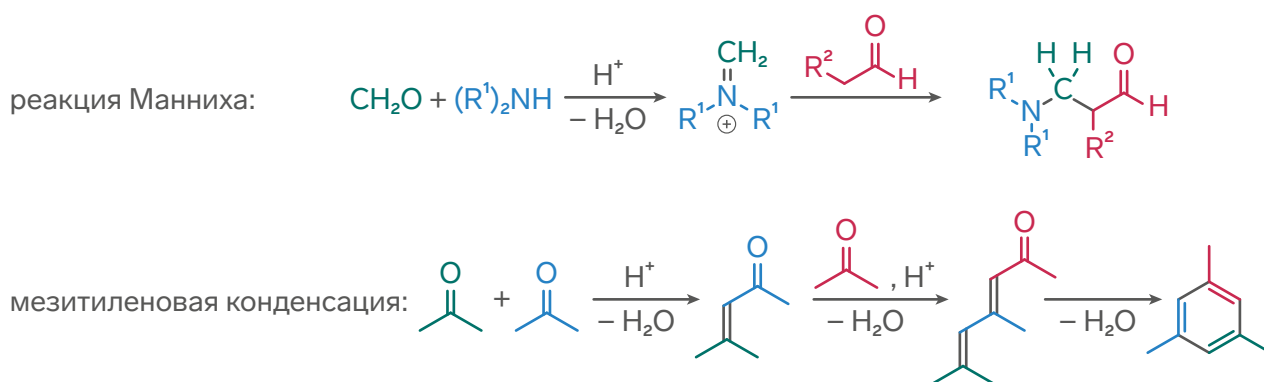


Рис. 1.

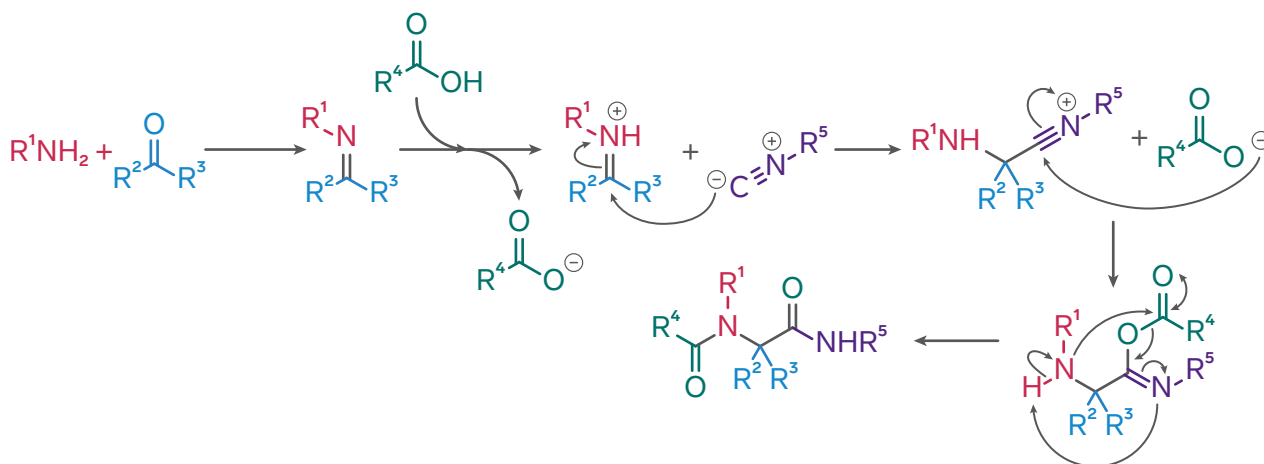


Рис. 2.

Подавляющее большинство домино-реакций, известных на данный момент, были открыты после 1993 года вследствие «бума», вызванного Титце. Однако, природа использует принцип домино на протяжении многих миллионов лет. Наиболее яркими примерами природных домино-процессов являются биосинтез насыщенных жирных кислот, а также цикл β -окисления. Так, в ходе биосинтеза жирных кислот

из уксусной и малоновой кислот поэтапно синтезируются кислоты, «увеличенные» на два метиленовых фрагмента, а все реакции с новообразующимися «удлиненными» кислотами протекают с использованием тех же ферментов, что и для синтеза более «коротких» кислот (рис. 3).

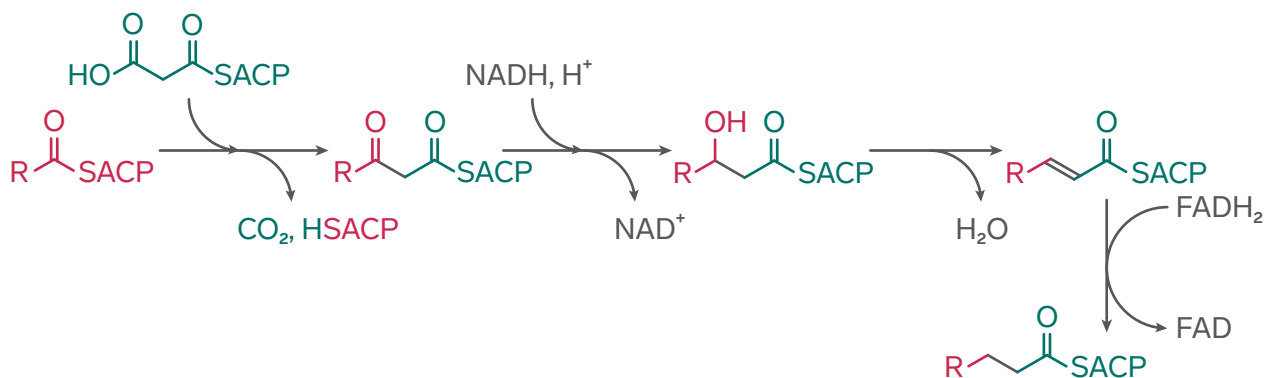


Рис. 3.

Большой популярностью и вариативностью помимо различных конденсаций в рамках домино-реакций имеют электроциклические реакции – процессы, включающие в себя раскрытие и замыкание циклов и подчиняющиеся орбитальному контролю. Так, например, существует большое количество примеров использования реакции Дильса-Альдера в домино-процессах, одним

из наиболее изящных среди которых является фрагмент синтеза углеводорода пагодана (рис. 4). На рис. 5 приведены дополнительные примеры, иллюстрирующие потенциал реакции Дильса-Альдера в домино-реакциях

Широкое распространение в области домино-реакций также получили гомогенные реакции, катализируемые соединениями

переходных металлов – например, реакции кросс-сочетания и метатезиса. Наибольший потенциал для проведения превращений

в соответствии с принципом «домино» среди реакций кросс-сочетания имеет реакция Хека (рис. 6).

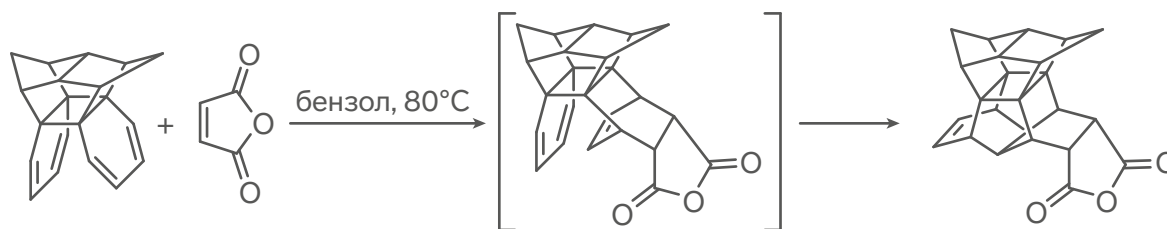


Рис. 4.

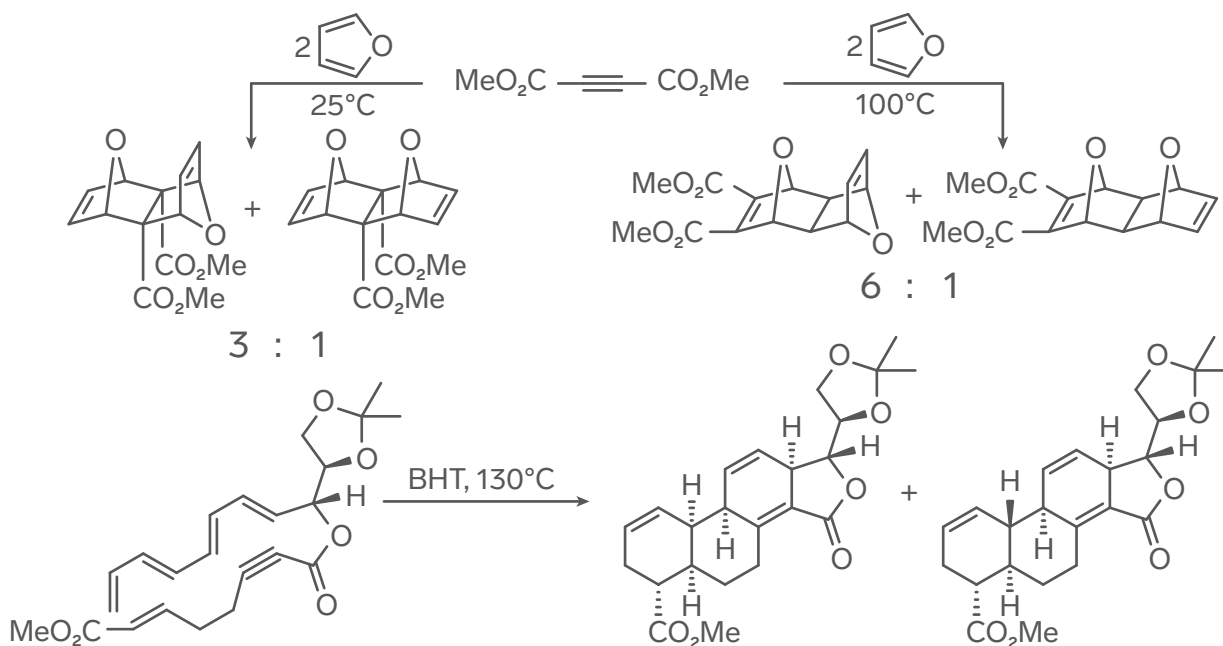


Рис. 5.

Широкое распространение в области домино-реакций также получили гомогенные реакции, катализируемые соединениями переходных металлов – например, реакции кросс-сочетания и метатезиса. Наибольший потенциал для проведения превращений в соответствии с принципом «домино» среди реакций кросс-сочетания имеет реакция Хека (рис. 6).

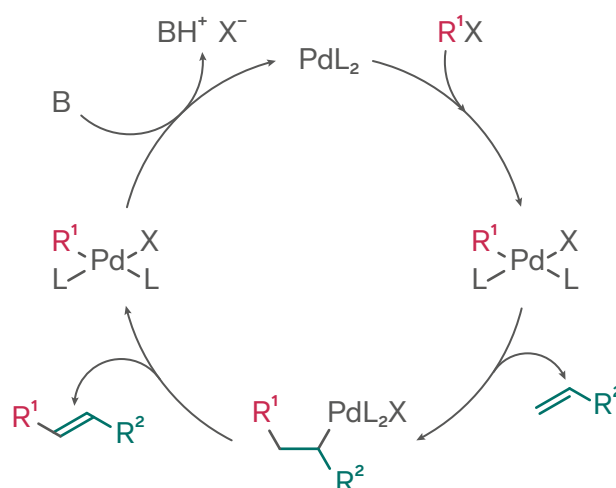
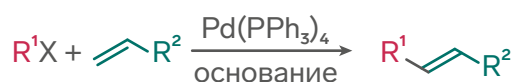


Рис.6.

Принцип применения домино-кросс-сочетаний основан на образовании активных металлоорганических интермедиатов на стадии переметаллирования, поскольку

именно на этой стадии у молекулы появляется новая функциональность. На рис. 7 приведены примеры использования домино-реакций Хека (рис. 7b – фрагмент синтеза ксестохинона).

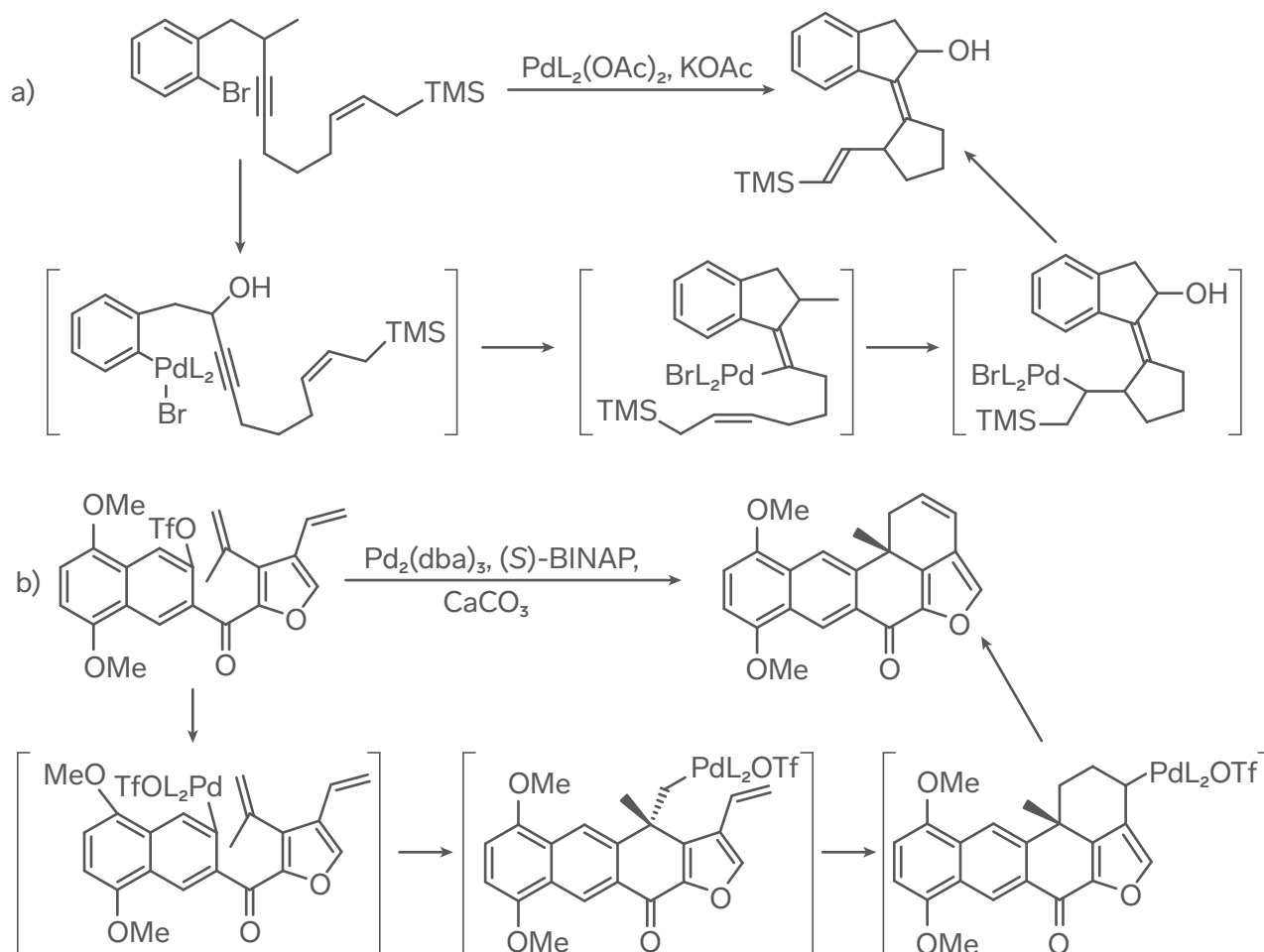


Рис. 7.

Что касается домино-реакций метатезиса, наибольшее распространение здесь получила так называемая последовательность ROM/RCM (ring-opening metathesis/ring-closing metathesis – метатезис с раскрытием-замыканием цикла). При раскрытии некоторого цикла возникает новая функциональная группа, далее вступающая

в еще одну реакцию метатезиса. В качестве катализаторов реакции метатезиса обычно используются катализаторы Граббса – металлоорганические соединения на основе рутения, содержащие в своем составе связь Ru=C. Общий вид механизма реакций метатезиса представлен на рис. 8.

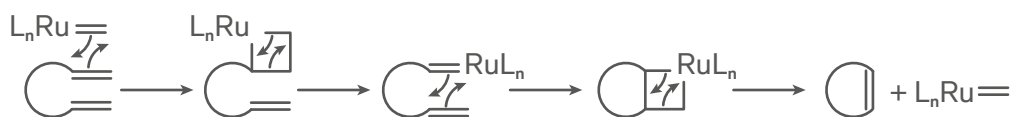


Рис. 8.

В качестве примера использования домино-последовательности «ROM/RCM» можно привести фрагмент синтеза (-)-галосалина, представленный на рис. 9. В результате первой реакции метатезиса происходит раскрытие пятичленного цикла и формирование шестичленного азотсодержащего

фрагмента, после чего протекает метатезис терминальных двойных связей. В целом стоит отметить, что использование классической двухстадийной последовательности «ROM/RCM» приводит к увеличению количества циклов в молекуле на единицу

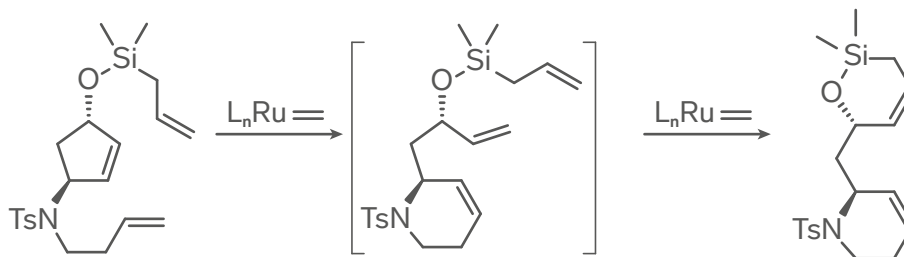
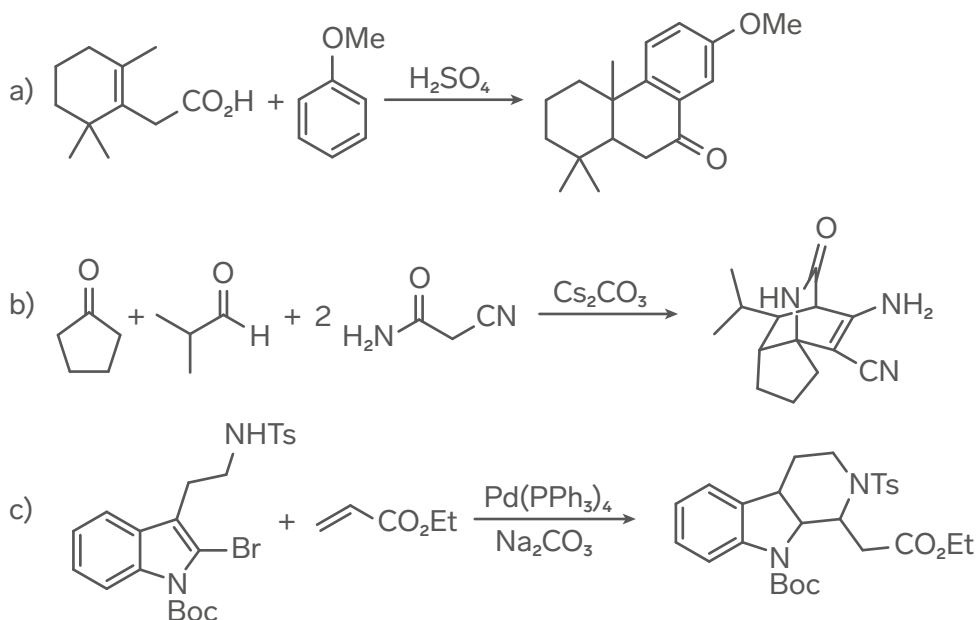


Рис. 9.

Задание: изобразите механизмы приведенных ниже домино-реакций..



Рекомендуемая литература для изучения органической химии:

1. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. and Wothers, P. (2012) Organic Chemistry (2nd ed). Oxford University Press Inc., New York, 1133.

2. Смит, В.А., Дильман, А.Д. (2015) Основы Современного Органического Синтеза (4-е изд.). БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 750.

3. Li, J.J. (2021) Name Reactions – A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications (6th ed). Springer Nature Switzerland AG, 601.

4. Л. Титце, г. Браше, К. Герике (2010) Домино-реакции в органическом синтезе. БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 671.



Принципы дизайна люминесцентных комплексов лантаноидов. Как сделать материал для сенсора?

Белоусов Юрий Александрович

доцент МГУ имени М.В. Ломоносова,
доцент НИУ ВШЭ,
кандидат химических наук

Яркий критерий технологического развития цивилизации – разнообразие и сложность химических соединений, применяемых в различных устройствах и материалах. В уже весьма продвинутые годы – в середине прошлого столетия – о массовом применении лантаноидов не могло быть и речи, и даже образцы чистого туля стали коммерчески доступными только в 1950-х. За прошедшие десятилетия картина радикально изменилась – в большинстве смартфонов можно найти минимум девять лантаноидов, да и другие давно покинули склад химических курьезов и востребованы в самых разных устройствах.

Основной интерес к соединениям лантаноидов вызван уникальным сочетанием

спектроскопических и магнитных свойств производных этих элементов. Уникальность тут – не патетическое преувеличение, а констатация реальных особенностей периодической таблицы – только у этих элементов происходит заполнение внутренних и хорошо экранированных орбиталей, практически не вовлечённых в образование химических связей, но демонстрирующих многообразие электронных состояний. Даже их тяжелые аналоги – актиноиды – гораздо более похожи на d-металлы, и 5f-орбитали как минимум для лёгких актиноидов участвуют в образовании связей. Эти свойства электронных оболочек лантаноидов приводят к двум важнейшим следствиям. С одной стороны, за редкими

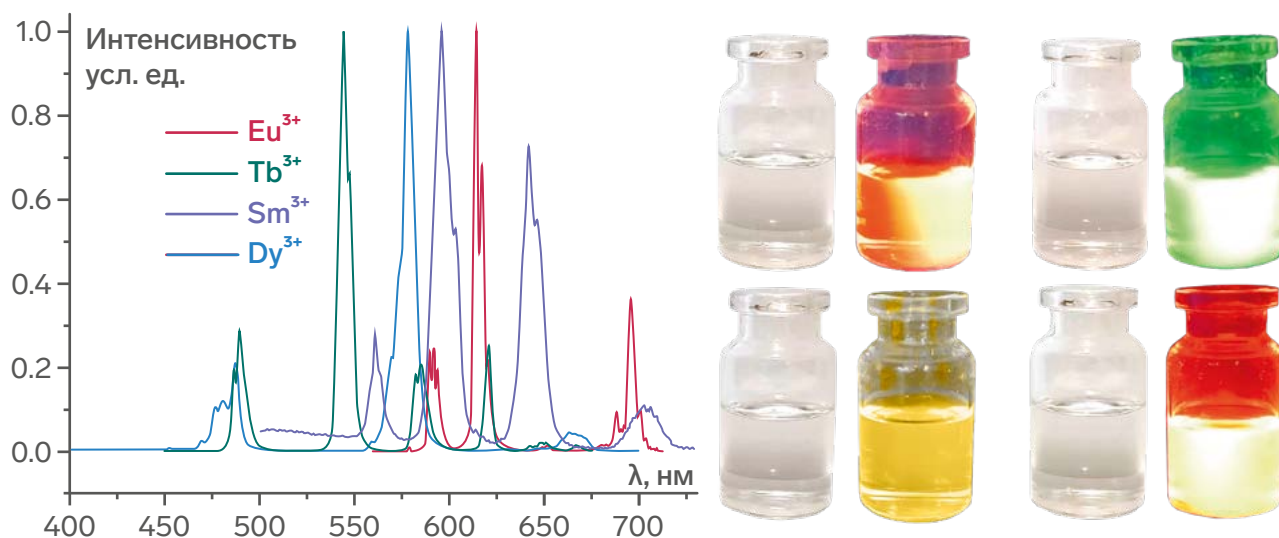


Рис. 1. А – спектры люминесценции комплексов самария, европия, тербия и диспрозия с лигандом 1-фенил-3-метил-4-циклогексилкарбонил-пиразол-5-оном. Б – Фотография виал с растворами комплексов (справа при УФ облучении)

исключениями, связанными с возможностью окисления или восстановления некоторых ионов до +4 и +2, химия лантаноидов достаточно скучная. Амфотерность можно найти только у гидроксидов тяжёлых лантаноидов - элементов с наименьшим радиусом; независимо от силы поля лиганда невозможно получить низкоспиновые комплексы. Да и состав со структурой часто либо совпадает для однотипных соединений всех четырнадцати элементов, либо где-то при переходе от лантана к лютецию координационное число уменьшается на единицы (например, за счёт уменьшения количества молекул внутрисферной воды).

Однако на магнитные, и, особенно, оптические свойства, особенности, связанные с электронной структурой, влияют очень существенно. Во-первых, электронные переходы происходят внутри экранированных оболочек, т.е. независимо от структуры комплекса положение и относительная интенсивность полос в спектре сохраняются. Во-вторых, полосы оказываются очень узкими – если характерная ширина на половине высоты для электронных переходов в органических красителях может достигать 200 нм, для ионов 3d-металлов – десятков нм, то для ионов лантанидов эта величина

порядка 1-2 нм (см. рис. 1). В-третьих, соединения лантаноидов слабо поглощают свет, т.к. f-f переходы запрещены. Но если ион перешёл в возбуждённое состояние, он обычно релаксирует с испусканием кванта света, и «внутренний» квантовый выход люминесценции иона может быть близок к 100%.

Люминесцентные свойства соединений лантаноидов известны с начала XX века, и некоторые их производные нашли применение давно – например специальные стекла или иттрий-алюминиевые гранаты, допированные катионами неодима, используются в мощных лазерах, оксид иттрия, активированный европием, использовался в красных пикселях телевизоров и мониторов с электронно-лучевой трубкой, а соединения двух- и трёхзарядного европия использованы в защите банкнот еврозоны.

Наиболее примечательная особенность люминесцирующих комплексов РЗЭ – разделение в пространстве процессов поглощения (за которые отвечает органический лиганд, так как собственное поглощение солей РЗЭ невелико) и испускания света катионами лантаноидов (Рис. 2).

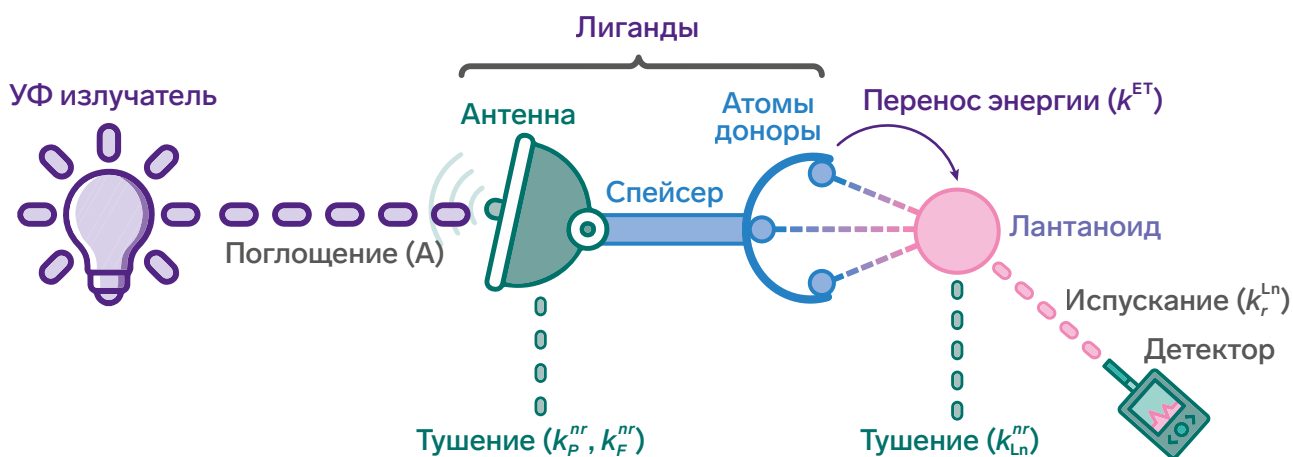


Рис. 2. Схематичное представление структуры люминесцентных комплексов лантаноидов с антенными лигандами

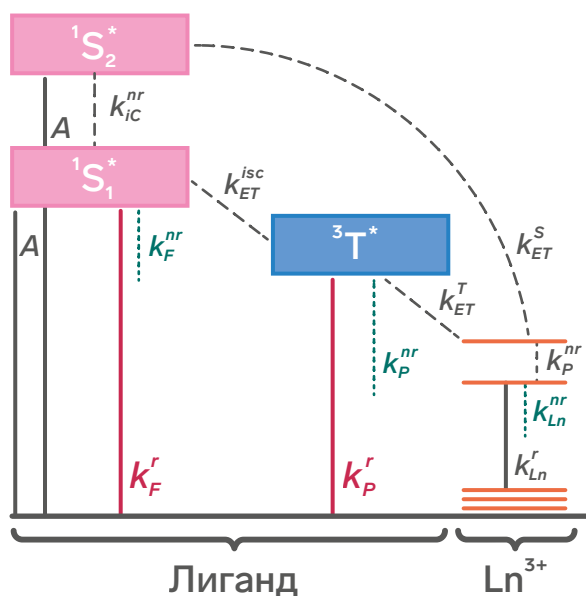


Рис. 3. Диаграмма Яблонского-Кросби для процесса фотолюминесценции комплексов РЗЭ. Безызлучательные процессы показаны штрихованными линиями. Процессы обратного переноса энергии не показаны для наглядности

Создание таких люминесцентных материалов – сложная задача, требующая рационального дизайна комплексного соединения. Для того чтобы объяснить подходы к её решению, придётся обсудить физическую основу процессов, сопровождающих люминесценцию. Удобнее всего это делать используя диаграмму Яблонского (Рис.3), первый вариант которой создал польский физик Александр Яблонский (1898-1980).

Процесс фотолюминесценции протекает поэтапно. На первом этапе органическая часть молекулы комплекса поглощает квант света. Это возможно в том случае, если длина волны возбуждающего излучения попадает в спектральную полосу поглощения лиганда. Избыточная энергия приводит к переходу лиганда в возбуждённое состояние. Этот процесс протекает без изменения спина, поэтому мультиплетность полученного состояния, равная единице, сохраняется. Лиганд может перейти как в первое синглетное (мультиплетность системы равна

1) возбуждённое состояние S_1 , так и в более высокое (S_2, S_3, \dots), однако в последнем случае очень быстро происходит безызлучательная потеря энергии и переход к низшему возбуждённому состоянию S_1 . В этот момент система стремится к дальнейшей потере избыточной энергии, и наиболее простой способ от нее избавиться – излучить квант света с длиной волны, соответствующей разнице в энергиях между состояниями S_0 и S_1 . Так как подобный переход не сопровождается изменением спина, то не является запрещённым, и возможная люминесценция является быстрым (характерное время около 10^{-9} с) процессом. Этот процесс называют флуоресценцией.

Присутствие тяжелых парамагнитных ионов лантаноидов способствует другому процессу – переходу молекулы лиганда в триплетное (мультиплетность системы равна 3) возбуждённое состояние T_1 , т.е. электрон меняет свой спин при переходе на возбужденный уровень. В триплетном состоянии спин электрона на возбуждённом уровне инвертирован. Триплетные уровни более энергетически выгодны чем синглетные (лежат ниже по энергии), что способствует изменению спина. Однако такой переход всё же является «запрещённым», то есть маловероятным, а, следовательно, скорость такого перехода низкая. Из триплетного возбуждённого состояния T_1 молекула по-прежнему стремится вернуться в невозбуждённое синглетное S_0 , испустив при этом квант света, что опять-таки требует изменения спина – поэтому такой процесс медленный, и соответствующую люминесценцию называют фосфоресценцией. Её характерные времена – от 10^{-3} до 10^{-6} секунды.

Эти процессы характерны для люминесценции большинства органических молекул и комплексов d-металлов. Американский физикохимик Глен Артур Кросби (р.

1928) дополнил диаграмму, объяснив фотолюминесценцию комплексов лантаноидов. Оказалось, что если энергия триплетного уровня лиганда незначительно превосходит энергию возбуждённого уровня иона лантанида, то становится возможной передача энергии на последний, который и испускает квант света. Этот эффект, названный «эффектом антенны», был обнаружен и исследован американским физиком Вейсманом, а также советскими учеными Трофимовым и Шевченко в середине XX столетия.

С точки зрения спинового состояния системы, люминесценция ионов лантаноидов не может быть названа ни фосфоресценцией, ни флуоресценцией, так как мультиплетность ионов с большим числом неспаренных электронов гораздо выше, чем для простых органических молекул. С точки зрения характерных времён люминесценции (обычно говорят про время жизни возбуждённого состояния) для некоторых ионов (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}) они близки к фосфоресцентным, а для других – к флуоресцентным.

Помимо «полезных» процессов – поглощения света, синглет-триплетного перехода, передачи энергии на ион лантаноида и испускания последним кванта света – на диаграмме показаны многочисленные «паразитные» процессы, флуоресценция и фосфоресценция лиганда, обратный перенос энергии, процессы безызлучательной потери энергии в форме тепловых колебаний молекулы (тушение люминесценции). Управление этими процессами (например «включение» или «выключение» определённого канала тушения люминесценции) позволяет управлять «свечением» вещества, что используется в создании химических сенсоров.

Первая задача в дизайне комплекса – подобрать лиганд таким образом, чтобы он эффективно сенсублизировал

люминесценцию выбранного иона лантаноида. Японские химики Сато, Вада и финский исследователь Латва показали, что энергетический «зазор» между триплетным уровнем лиганда и возбуждённым (чаще говорят «резонансным») уровнем лантанида должен быть не слишком маленьким (иначе возможен обратный перенос энергии), и не слишком большим (тогда увеличивается вероятность фосфоресценции лиганда). Для понижения энергии триплетного уровня в структуру вводят сопряженные ароматические фрагменты, а для повышения – донорные группы, например метильную, метокси и т.д.

Другая важная задача – подавить процессы колебательного тушения в комплексе (рис. 4.). В самом деле, энергия колебаний ОН-группы молекул воды порядка $\sim 3'600 \text{ см}^{-1}$, а энергия возбуждённого уровня ионов Eu^{3+} – $\sim 17'800 \text{ см}^{-1}$. Иону европия достаточно передать свою энергию всего пяти ОН-связям, поэтому время жизни возбуждённого состояния акваиона $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ порядка 100 мкс, но переход к дейтерированной воде повышает его в 40 раз. Это неудивительно, т.к. частота колебаний

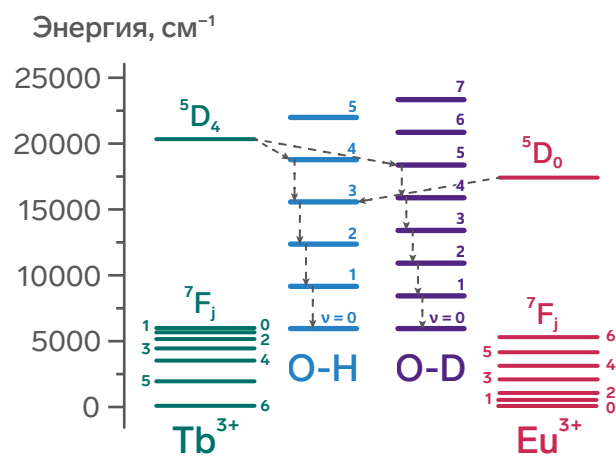


Рис. 4. Безызлучательная дезактивация возбуждённых состояний тербия и европия путём колебательной релаксации на О-Н и О-Д связях

связей O-D существенно ниже ($2'500\text{ см}^{-1}$), и необходимое число связей-тушителей, рассеивающих энергию, повышается до 7-8. Ионы тербия с высокой энергией резонансного уровня ($20'800\text{ см}^{-1}$) в меньшей степени подвержены колебательному тушению. Особенно актуально избегать колебательного тушения при работе с ИК-излучающими ионами, так как энергии соответствующих уровней для них сильно ниже, чем для европия. Для борьбы с колебательным тушением стремятся убрать из молекул все «лишние» связи – в первую очередь O-H (для чего надо заменить кристаллизационную воду органическими лигандами), а также N-H и C-H. Полностью убрать из структуры органического лиганда C-H связи – непростая задача, и одни исследователи замещают протоны на атомы дейтерия, другие – на атомы фтора. Именно такие материалы позволяют получать высокий квантовый выход люминесценции для «слабоизлучающих» ионов Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} .

Для ионов европия часто реализуется еще один особенный механизм тушения люминесценции – так называемое LMCT-тушение. LMCT расшифровывается как Ligand to metal charge transfer, т.е. перенос заряда с лиганда на металл. Причина этого механизма связана с относительной лёгкостью восстановления катионов европия +3 до +2. Если лиганд содержит много донорных заместителей, то при УФ-облучении происходит такое частичное восстановление, вызывающее тушение люминесценции. Для некоторых комплексов катионов самария и иттербия также наблюдается такой эффект, но выражен он слабее, поскольку эти ионы сложнее восстановить, чем европий.

Люминесцентный сенсор – устройство, позволяющее определить присутствие и концентрацию какой-либо частицы (молекулы, иона) аналита – т.е. анализируемого вещества. Аналитическим

сигналом для люминесцентных сенсоров служит изменение спектров люминесценции, и различные сенсорные материалы можно разделить по виду этих изменений. Если аналит вызывает тушение люминесценции, т.е. снижение её интенсивности, говорят об отрицательном отклике (turn off отклик), если наоборот люминесценция разгорается, то говорят о положительном отклике (turn on). Из-за предопределённости спектров люминесценции комплексов РЗЭ, для материалов на их основе не характерен такой вид отклика как сдвиг максимума люминесценции – но он может встречаться в материалах на основе органических люминофоров. Оба распространённых вида отклика – turn off и turn on – эффектно выглядят в лаборатории, но находят ограниченное применение в промышленности. В первом случае основная проблема – низкая селективность, поскольку тушение люминесценции может вызываться самыми разными примесями – такие разные аналиты как катионы некоторых d-металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+}) и нитроароматические соединения (например, тринитротолуол) вызывают одинаковый отклик. Однако, чувствительность таких люминесцентных сенсоров может быть весьма высокой и люминесцентные детекторы следов взрывчатки, обычно содержащей нитроароматические фрагменты, выпускаются промышленностью и используются в различных системах безопасности.

Влияние нитроароматических соединений на люминесценцию обуславливается двумя факторами. Во-первых, большинство таких соединений обладают интенсивными полосами поглощения в ближней УФ-области, «перехватывая» кванты света, которые должны были бы перевести лиганд в возбуждённое состояние. Это называют эффектом «внутреннего фильтра». Во-вторых, эти соединения выступают как акцепторы электронов, и перетягивают на себя энергию возбуждения благодаря эффекту фотоиндуцированного электронного переноса.

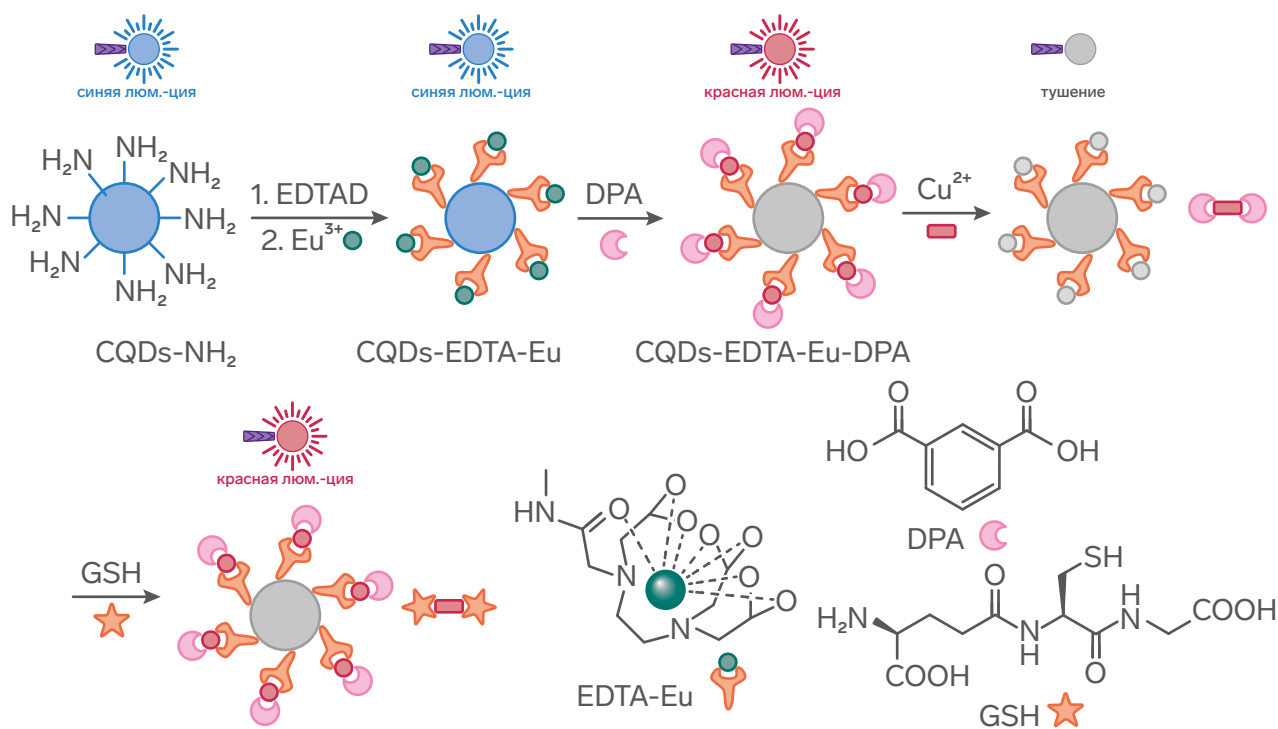


Рис. 5. Схема супрамолекулярного люминесцентного переключателя, модулируемого дипиколиновой кислотой (DPA), ионами Cu²⁺ и трипептидом глутатионом (GSH)

Ключевой недостаток turn on материалов – существенное влияние примесей и изменение сенсорного сигнала во времени из-за деградации устройства – оседание пыли, изменение прозрачности пластика под действием ультрафиолета и т.д. Однако существующие примеры реализации turn on отклика оказываются наглядными демонстрациями принципов управления люминесценцией и безусловно представляют фундаментальный интерес для супрамолекулярной химии. Элегантный пример разработки такого сенсорного материала для детектирования пептида глутатиона приведен в работе китайских учёных 10.1016/j.synthmet.2017.07.006 (рис. 5.)

Наночастицы углеродных квантовых точек способны к синей флуоресценции, типичной для органических соединений. На первой стадии получают такие частицы, содержащие функциональные группы NH₂ на поверхности. Эти группы вступают в реакцию с этилен-

диаминтетраацетатным комплексом европия (+3), однако полученный гибридный материал не показывает свечения связанного с ионами европия, так как несопряжённый алифатический лиганд не является эффективной антенной. Для повышения эффективности люминесценции в систему вводят дополнительный лиганд – 2,6-пиридиндикарбоновую (дипиколиновую) кислоту, что приводит к возникновению красной люминесценции. Далее материал обрабатывают раствором соли меди (+2), которая благодаря d-d переходам полностью тушит люминесценцию материала. Если теперь такой материал обработать раствором серосодержащего пептида, то из-за высокого сродства меди к донорным атомам серы тушитель удаляется из системы, и возникает красная люминесценция ионов европия.

Недавно появился новый подход к созданию сенсорных материалов на основе комплексов лантаноидов, лишённый типичных недостатков turn off и turn on сенсоров – создание

ратиометрических сенсоров. В таких материалах в качестве аналитического сигнала используется соотношение интенсивностей люминесценции различных ионов, например тербия и европия, т.е. один из ионов фактически выступает в качестве «внутреннего стандарта». Такой подход позволил количественно определять микропримеси протонной воды в D₂O и органических растворителях. Принцип работы материала описывается диаграммой на рис. 3 – тушение люминесценции ионов тербия молекулами воды существенно менее эффективно, чем ионов европия, в результате суспензия комплекса в тяжёлой воде люминесцирует ярким красным цветом, а в лёгкой – зелёным, что делает сенсорный отклик не только детектируемым специальными приборами, но и наглядным (рис. 6).

Приведенные в данной статье примеры описывают малую часть сделанного учеными в области люминесцентной сенсорики за последние годы. Много внимания сейчас уделяют и фундаментальным вопросам – например, установлению точных механизмов сенсорного отклика в той или иной системе, и прикладным – оптимизации материалов, так как путь от вещества в колбе химика-синтетика до материала, используемого

в промышленных масштабах, очень долг и тернист. Специалист в этой области работает на стыке органической, неорганической, физической, аналитической химии, он должен разбираться в спектроскопии, квантово-химических методах и химической технологии. Однако именно такое разнообразие задач создает интерес в нашей области и делает нашу работу нескудной и увлекательной.

Список литературы:

1. Лунев А. М., Белоусов Ю. А. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов редкоземельных элементов для детектирования катионов, анионов и малых молекул // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2022. — Т. 2022, № 5. — С. 825.
2. C. Pettinari, A. Drozdov, and Y. Belousov, 'Coordination Compounds of Lanthanides as Materials for Luminescent Turn Off Sensors', Rare Earth Elements - Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement. IntechOpen, Apr. 12, 2023. doi: 10.5772/intechopen.109011.
3. Belousov, Y. A., Metlin, M. T., Metlina, D. A., Kiskin, M. A., Yakushev, I. A., Polikovskiy, T. A., ... & Pettinari, C. (2023). Self-Assembly of a Two-Dimensional Coordination Polymer Based on Silver and Lanthanide Tetrakis-Acylpyrazolonates: An Efficient New Strategy for Suppressing Ligand-to-Metal Charge Transfer Quenching of Europium Luminescence. *Polymers*, 15(4), 867.

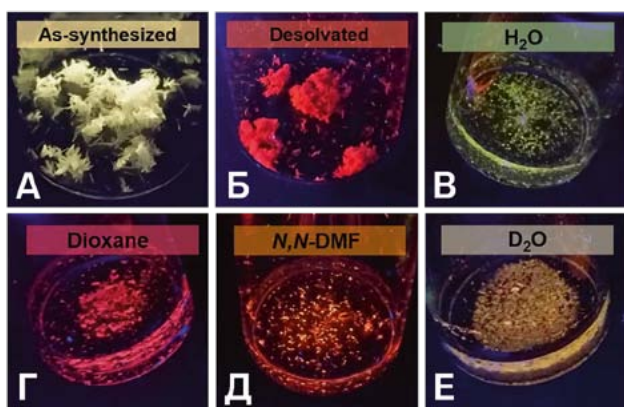


Рис. 6. Люминесценция МОКП [Eu_{0.167}Tb_{0.833}(tctp)(H₂O)₃](1,4-диоксан) после синтеза (а), после удаления растворителя (б), после пропитки растворителями: H₂O (в), диоксаном (г), ДМФ (д), D₂O (е) 10.1016/j.chempr.2017.02.010



Основные соли лантаноидов

Курамшин Булат Камилевич

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

Мионов Владимир Александрович

студент 1 курса КФУ

Основные соли – соли, содержащие ОН-группы в своем составе. Традиционно в школьном курсе ограничиваются рассказом об их общей формуле ($M_x(OH)_y(A)_z$) и примерами нескольких минералов (малахит, гидроцеруссит, азурит). Проблемой систематического обсуждения основных солей является, прежде всего, их многообразие, основанное на том, что соли типа $M_x(OH)_y(A)_z$ для одной пары катион-анион могут иметь сколь угодно много удовлетворяющих зарядовому балансу соотношений $x:y:z$. С учетом этого при преимущественно ионном характере связи состав соли определяется факторами стабильности кристаллической упаковки и способом получения, поэтому заранее предсказать состав образующейся в той или иной реакции основной соли не представляется возможным.

Большинство основных солей образованы катионами, подверженными гидролизу. Катионы редкоземельных элементов начала ряда лантаноидов подвержены гидролизу достаточно слабо: константа гидролиза La^{3+} равна $10^{-10.7}$, что сопоставимо с константой гидролиза Mg^{2+} (стоит, однако, помнить, что внутри ряда лантаноидов гидролиз ввиду увеличения плотности заряда усиливается: для Lu^{3+} константа гидролиза уже составляет $10^{-6.6}$ – величина, сопоставимая с $K_h(Be^{2+})$). Поэтому интересно обсудить способы получения их основных солей. Кроме того,

большой радиус катионов иттрия, лантана и лантаноидов вместе с большим зарядом (+3) создает условия для существования таких основных солей, которые неизвестны для других трехвалентных катионов, а иногда позволяют получить основные соли с анионами, редко образующими устойчивые основные соли.

1. Основные галогениды РЗЭ

Известно множество основных фторидов лантаноидов $Ln(OH)_{3-x}F_x$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y$), являющихся твердыми растворами замещения. Все они кристаллизуются в структурном типе UCl_3 : в нем позиции галогена занимают гидроксид- и фторид-ионы, а координационное число металла равно 9, что довольно типично для элементов начала ряда лантаноидов. Все соединения $Ln(OH)_{3-x}F_x$ начинают разлагаться при нагревании до $300^\circ C$, а уже при $480^\circ C$ практически полностью превращаются в оксофториды $LnOF$.

Получают основные фториды гидротермально – из оксида Ln_2O_3 и HF. Гидротермальный синтез основан на использовании специальных реакторов (Рис. 1), состоящих из полимерной ячейки и металлического автоклава, выдерживающего повышенное давление, что позволяет проводить реакции в жидких водных растворах



Рис. 1. Типичный реактор для гидротермального синтеза

способствуют эффективному формированию кристаллической решетки, и даже образующиеся первоначально при комнатной температуре аморфные осадки при этом могут переосаждаться в термодинамически более стабильные кристаллические формы. Быстро образующиеся аморфные осадки – продукт кинетического контроля, медленно образующиеся кристаллические продукты – продукты термодинамического контроля; при высоких температурах из-за снятия кинетических барьеров имеют возможность образоваться именно последние. Ещё одним фактором, работающим на образование основных солей в гидротермальных условиях, является увеличение константы гидролиза катионов с ростом температуры: это увеличивает долю гидроксокатионных частиц в растворе.

при температуре выше их стандартной температуры кипения. Гидротермальные условия и длительное время нагревания

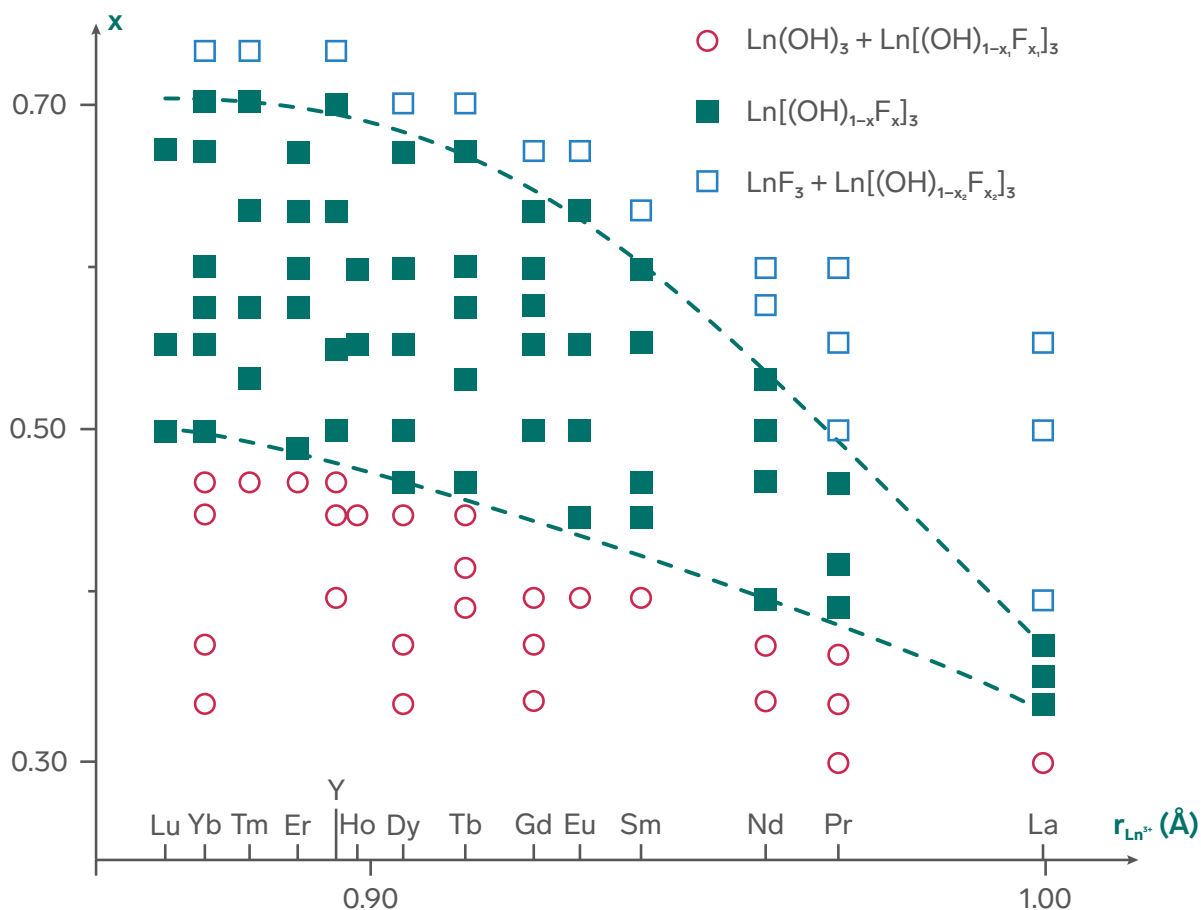
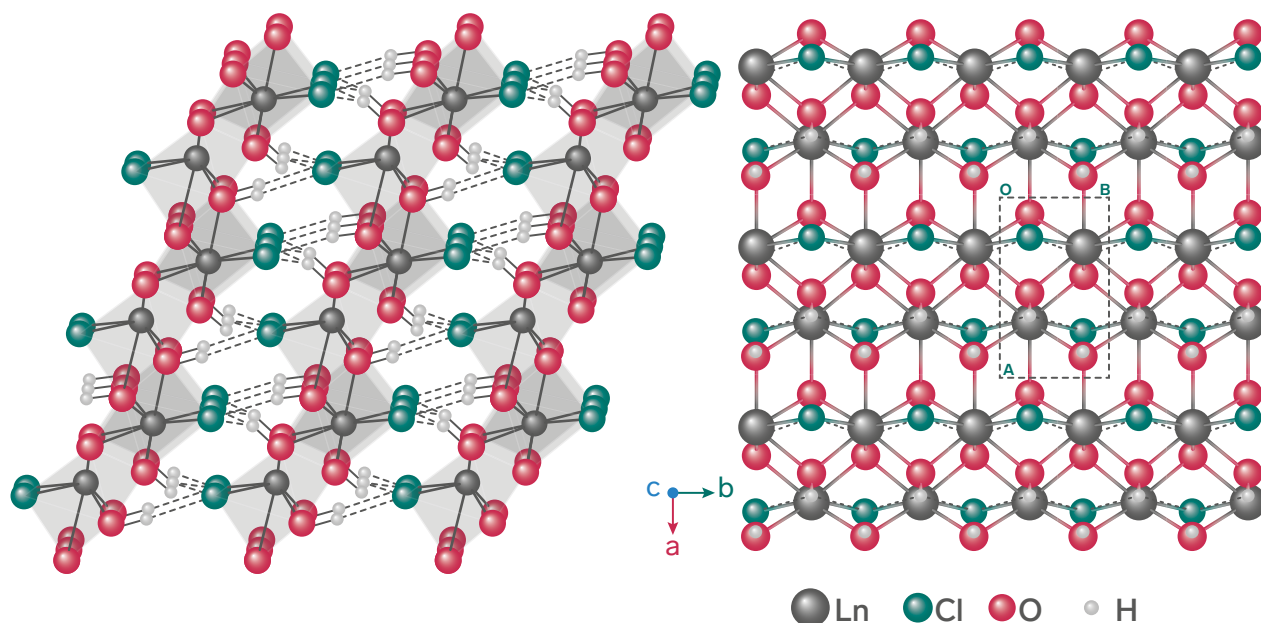


Рис. 2. Зависимость состава продукта реакции Ln_2O_3 с HF от радиуса катиона и стехиометрии

Рис. 3. Структура Ln(OH)₂Cl.

Интересно, что в силу того, что сами гидроксиды и фториды катионов Ln³⁺ плохо растворимы в воде, в зависимости от задаваемой стехиометрии осадка и радиуса катиона образуется либо смесь фторида с основной солью, либо однородная фаза основной соли, либо смесь гидроксида с основной солью, что отражено на графике (рис. 2). Для больших катионов диапазон значений x , для которого образуются основные соли, наиболее узок, что отражает большую стабильность фторида по сравнению с основной солью и меньшую склонность к гидролизу.

Подробно изучены основные хлориды РЗЭ: их также получают гидротермально из растворов хлоридов в щелочной среде. Кроме нестехиометрических соединений известен ряд солей состава Ln(OH)₂Cl, построенных из слоев, в которых координационное число катиона РЗЭ равно 8, каждый гидроксид-ион связывает три иона Ln³⁺ в слое, а хлорид-ионы связаны с ионами Ln³⁺ и водородной связью с OH-группами соседнего слоя (рис. 3). Бромиды аналогичного состава (Ln(OH)₂Br) известны только для La, Ce и Pr, что, по-видимому, связано в том числе со стерическими причинами. Иодидов

аналогичного состава не получено, однако установлена структура La₇(OH)₁₈I₃.

Интересно, что получен моногидрат основного иодида лантана состава La(OH)₂I·H₂O. Невозможность получить безводную соль и кристаллизацию соли с дополнительной молекулой воды связывают с тем, что в структурном типе Ln(OH)₂Hal между иодид-ионами из-за большого радиуса возникало бы электростатическое отталкивание и образование довольно больших пустот, которые и занимают молекулы воды, расширяя координационную сферу лантана до КЧ = 9.

2. Слоистые основные соли лантаноидов, способные к анионному обмену

РЗЭ образуют ряд основных солей, которые способны обменивать анионы в своем составе. Обычно такие соли имеют слоистую структуру, и способность к обмену связана с наличием довольно устойчивых слоев, между которыми располагаются легко замещаемые анионы.

К таким солям относится семейство $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Подобные основные хлориды образуют все РЗЭ вплоть до лютеция, их слоистая структура позволяет проводить обмен на нитрат-ионы с образованием $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Изучение подобных процессов привело к открытию и других основных нитратов, например $\text{Yb}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{NO}_3$ и $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые образуют каркасные структуры, позволяющие в случае последнего соединения также проводить обратимый ионный обмен на хлорид-ион.

Основной иодид лютеция $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученный в 2014 году, представляет собой типичную слоистую структуру (рис. 4). Он является редким примером соли, способной обменивать иодид-ионы: удаётся полностью заместить их в составе $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на сукцинат- и фталат-ионы с образованием фаз $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также частично – на 1,5- и 2,6-нафталиндисульфат-ионы (NDS) с образованием фаз примерного состава $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{I}_{0.5}(\text{NDS})_{0.25} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Во всех описанных случаях обмен происходит при комнатной температуре при простом перемешивании порошка основного иодида с водным раствором соответ-

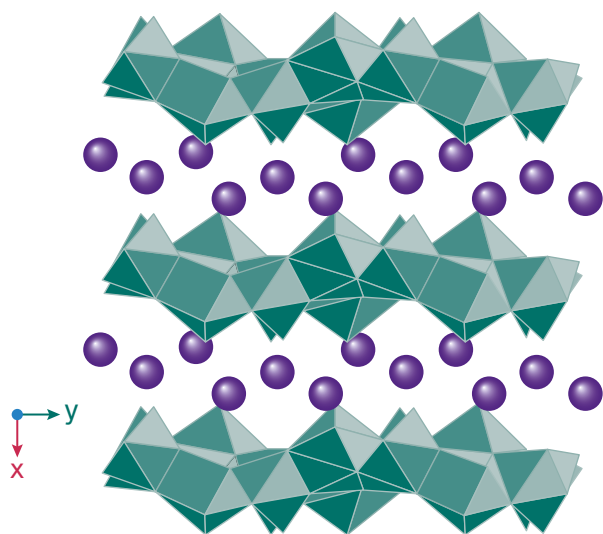


Рис. 4. Структура $\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ствующей натриевой соли, а в кристаллическом продукте с помощью рентгеновской дифракции установлено сохранение катионных слоёв $[\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, но с увеличением расстояния между ними (от 9.4 Å в исходном гидроксоиодида до 10.8 Å в сукцинат-замещенном продукте, 13.1 Å – в фталат-замещенном и ≈ 15 Å – в нафталиндисульфат-замещенных).

Образующиеся структуры внедрения органических ароматических анионов предлагается использовать как покрытия-поглотители УФ-излучения: их преимуществом является отсутствие прямого контакта органического поглотителя УФ-излучения с воздухом, что стабилизирует материал. Кроме того, использование ионов лантаноидов позволяет совмещать их оптические свойства со свойствами внедряемых молекул и для более тонких целей.

Отдельно отметим замечательное свойство описанных солей к обмену именно при низких температурах около комнатной: большинство подобных солей неустойчивы термически (в качестве примера приведем продукты последовательного разложения $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, рис. 5).

3. Другие основные соли

Гидротермальном взаимодействии сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ с гидроксидом натрия в водном растворе можно получить основные сульфаты $\text{Ln}(\text{OH})\text{SO}_4$, структурная химия которых демонстрирует типичную для ряда лантаноидов закономерность: для Pr – Gd (кроме радиоактивного Pm) координационное число металла равно 9, для Tb – Yb КЧ = 8.

Способность катионов лантаноидов к проявлению высоких координационных чисел и легкость координации O-донорных лигандов позволяет стабилизировать необычные каркасные структуры $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_3[\text{Ln}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_7]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$), в которых анионный гидросульфатный каркас $[\text{Ln}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_7]_n^{6n-}$ содержит уникальные

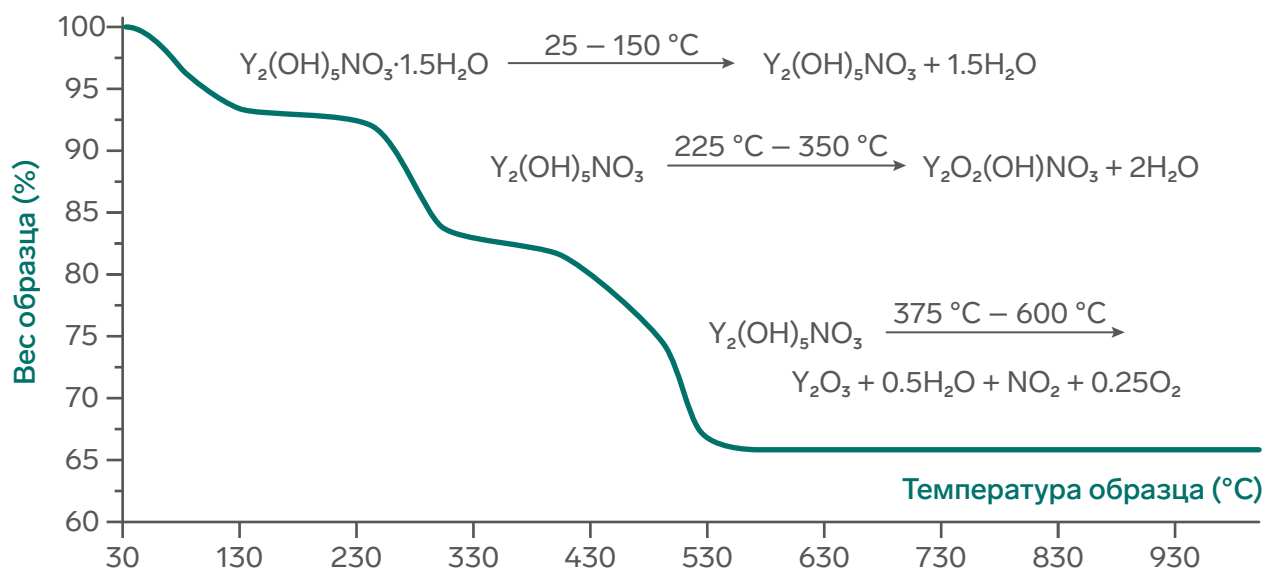


Рис. 5. Последовательное разложение основного нитрата иттрия.

для неорганических сульфатов большие сотоподобные циклы, образующие каналы в каркасе соли. Сами фрагменты $[\text{Ln}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_7]^{6-}$ состоят из треугольника из трех атомов Ln, связанного мостиковой μ_3 -OH – группой и сульфат-ионом, связанным 3 разными атомами кислорода с атомами Ln. Остальные сульфат-ионы связаны с атомами Ln либо как бидентатные лиганды, либо как мостиковые лиганды, соединяющие пары атомов Ln в треугольнике (рис. 6). Образующиеся каналы заняты положительно заряженными пиперазиневыми дикатионами, которые стабилизируют структуру большим количеством водородных связей N–H...O (при попытке заместить их на иные катионы структура каркаса разрушается). Данные соли проявляют замечательные люминесцентные свойства: соединение европия эффективно люминесцирует в зеленой области, а соединение тербия – в красной области видимого спектра.

Образование основных фосфатов лантаноидами затрудняется нерастворимостью средних солей LnPO_4 . Однако ионы лантаноидов начала ряда способны частично замещать ионы кальция в структуре гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, что сопровождается изменением зарядового баланса соединения и приводит к образованию оксо-солей

$\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$. Кроме того, сохранить зарядовый баланс возможно, вводя в структуру вместо ортофосфат-ионов ортосиликат-ионы: так, получены соли $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$. Возможность допировать гидроксиапатит ионами лантаноидов позволяет модифицировать его механические, магнитные и оптические свойства.

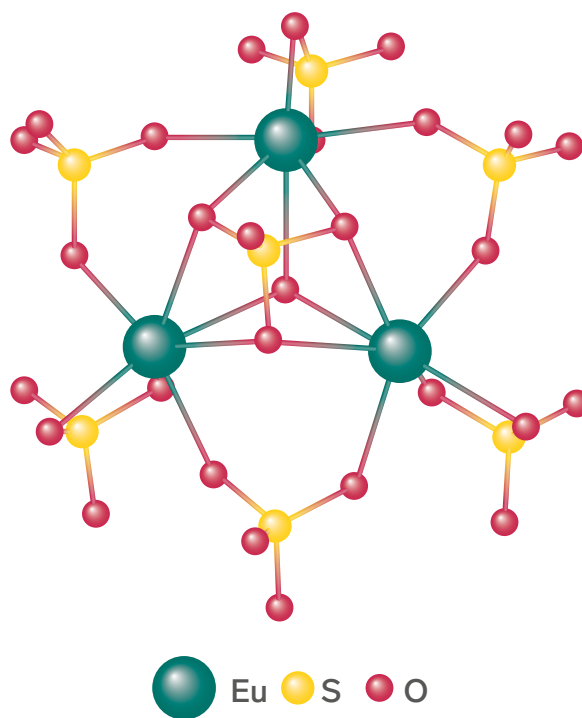


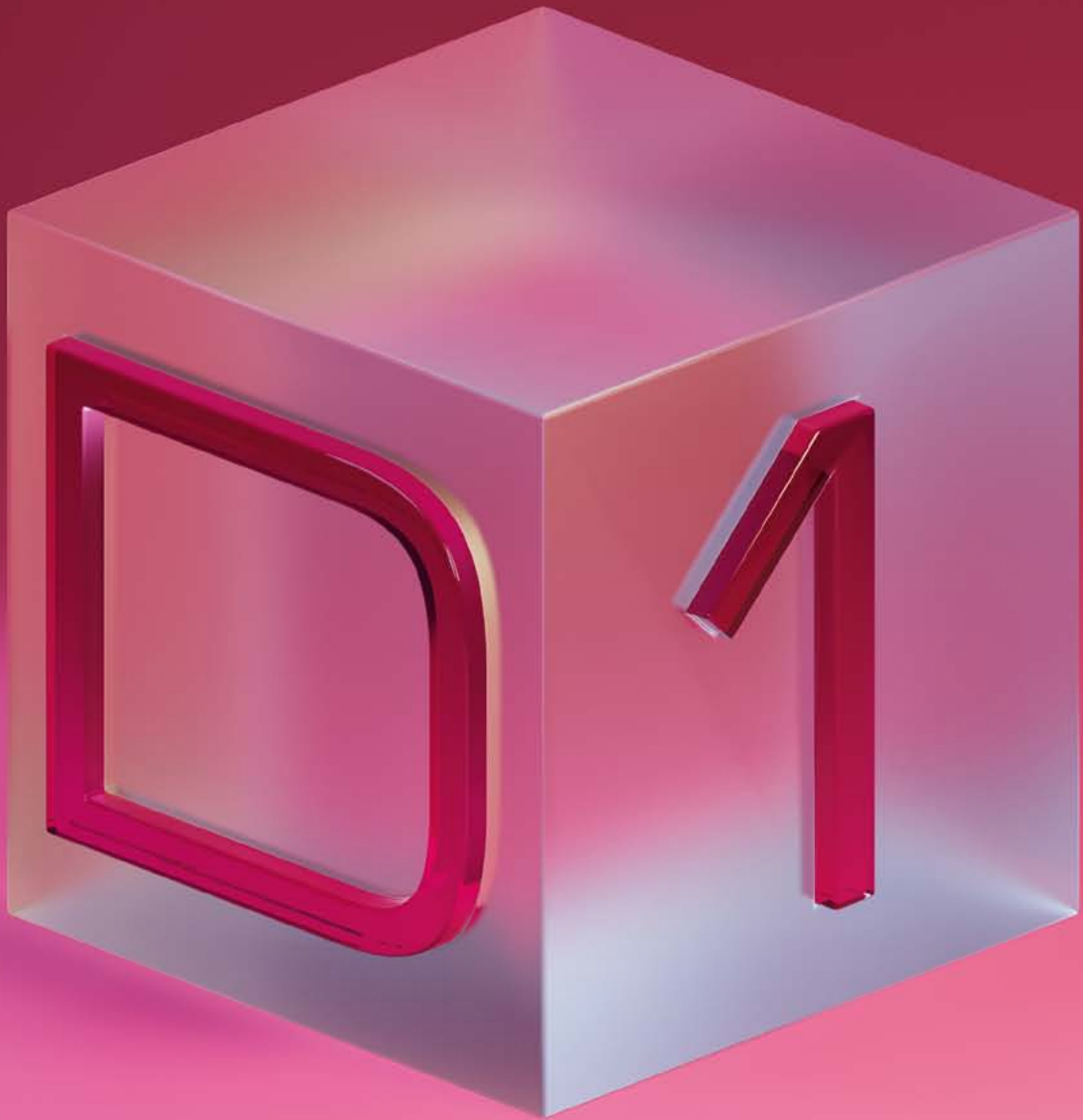
Рис. 6. Структурный фрагмент $\text{Eu}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_7$, формирующий гексагональный каркас.

**Сириус – это радость, счастливые
и беззаботные времена и, конечно же,
две Алёнки**

Валерия Виноградова, г. Котлас

**Появляется осознание того, сколько
много еще не изучено и что всегда есть,
куда расти**

Егор Воскресенский, г. Пермь



Практикум по лантаноидам

Андреев Максим Николаевич

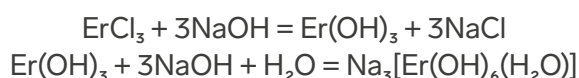
инженер МГУ имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук,
член ЦПМК ВСОШ по химии

Белоусов Юрий Александрович

доцент МГУ имени М.В. Ломоносова,
доцент НИУ ВШЭ,
кандидат химических наук

Получение и свойства гидроксидов лантаноидов.

К бледно-розовому раствору хлорида эрбия добавьте небольшое количество гидроксида натрия. При этом образуется бледно-розоватый осадок гидроксида эрбия, растворяющийся в избытке концентрированного раствора гидроксида натрия. При этом образуется комплекс $\text{Na}_3[\text{Er}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$ с КЧ 7.



В аналогичную реакцию вступают гидроксиды тяжёлых лантаноидов (Lu, Yb, Tm), в то время как гидроксиды лёгких элементов не амфотерны.

Образование карбонатных комплексов

К раствору нитрата празеодима добавьте небольшое количество раствора гидрокарбоната

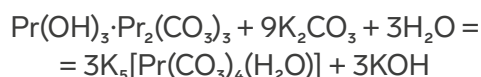
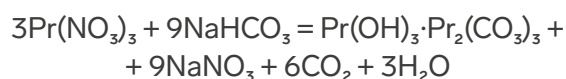


ErCl_3
твёрдый

ErCl_3
раствор

$\text{Er}(\text{OH})_3$

натрия. При этом выделяются пузырьки газа и выпадает в осадок основной карбонат празеодима. К осадку добавьте насыщенный раствор карбоната калия. Осадок растворится и образуется зелёный раствор карбонатного комплекса $\text{K}_5[\text{Pr}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$ с КЧ 9.



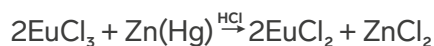
Карбонатные комплексы легче образуются для элементов начала ряда (La, Ce, Pr, Nd).



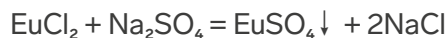
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Pr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ $\text{K}_5[\text{Pr}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$

Получение и свойства солей Eu^{2+}

В колбу налейте раствор хлорида европия (+3) и поместите несколько гранул амальгамированного цинка. Подкислите соляной кислотой. При этом видимых изменений почти не происходит, раствор приобретает бледно-желтую окраску и европий восстанавливается до +2.



К полученному раствору добавьте раствор сульфата натрия. При этом выпадает бледно-белый осадок сульфата европия (+2), изоморфный сульфатам стронция и бария.



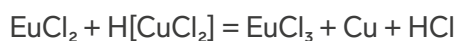
Аналогичным образом можно осадить оксалат EuC_2O_4 .

Восстановительные свойства европия +2



Реактор для получения Eu^{2+}

К раствору хлорида европия добавьте каплю раствора однохлористой меди в растворе концентрированной соляной кислоты. Наблюдается восстановление меди до металла и появление ярко-красного осадка коллоидной меди.



Восстановление меди (+1) ионами европия (+2)



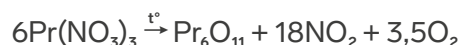
EuCl_2

EuSO_4

Разложение нитратов лантаноидов

В четыре сухие пробирки поместите несколько кристаллов нитратов РЗЭ (церия, празеодима, тербия и европия) и нагрейте на горелке.

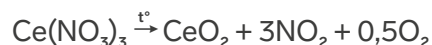
В случае $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ по окончании выделения бурого газа в пробирке осталось чёрно-коричневое соединение



К остатку после нагревания прилейте концентрированной соляной кислоты. При этом образуется бесцветный раствор и выделяется газ, окрашивающий йодкрахмальную бумагу в синий цвет.



В случае $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ по окончании выделения бурого газа в пробирке осталось бледно-жёлтое соединение. Прокалённый диоксид церия практически не взаимодействует с соляной кислотой.



В случае $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ по окончании выделения бурого газа в пробирке осталось чёрно-коричневое соединение



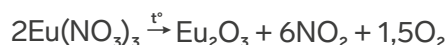
К остатку после нагревания прилейте

концентрированной соляной кислоты. При этом образуется раствор и выделяется газ, окрашивающий йодкрахмальную бумагу в синий цвет.



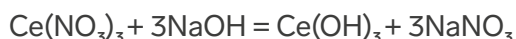
В случае солей лантаноидов, не образующих устойчивые оксиды в с.о. выше +3, образуется оксид M₂O₃.

При нагревании Eu(NO₃)₃ по окончании выделения бурого газа в пробирке осталось белое с розоватым оттенком соединение

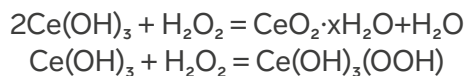


Синтез и свойства гексанитратоцерата (+4) аммония (церий-аммоний нитрата)

В пробирку налейте раствор нитрата церия (+3) и подкислите 30% раствором азотной кислоты. Добавлением 20%-ного раствора гидроксида натрия осадите гидроксид церия (+3).



К полученному осадку прилейте концентрированный раствор пероксида водорода. При этом Ce(OH)₃ окисляется с изменением окраски осадка с белой на жёлтую.



Ce(NO₃)₃

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆

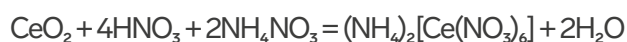
CeO₂·xH₂O

Окисление анилина

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆

Для разложения примеси пероксидного производного следует кипятить суспензию около часа. Для ускорения процесса можно добавить несколько капель раствора KMnO₄.

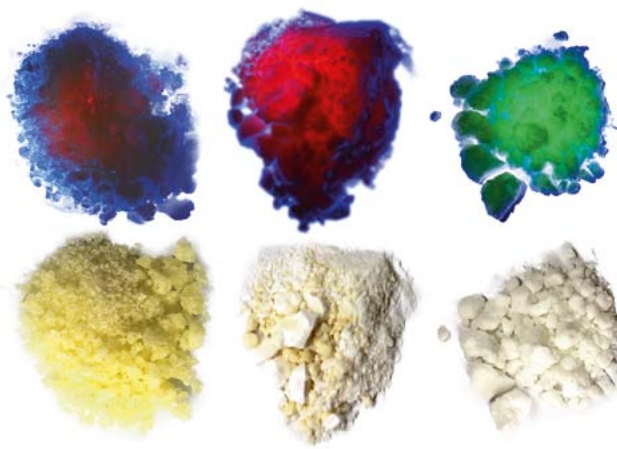
Осадок аккуратно отделите и промойте водой методом декантации. К осадку прилейте концентрированной азотной кислоты и насыпьте нитрат аммония. Кипятите до растворения осадка. При охлаждении раствора кристаллизуется оранжевый церий-аммоний нитрат.



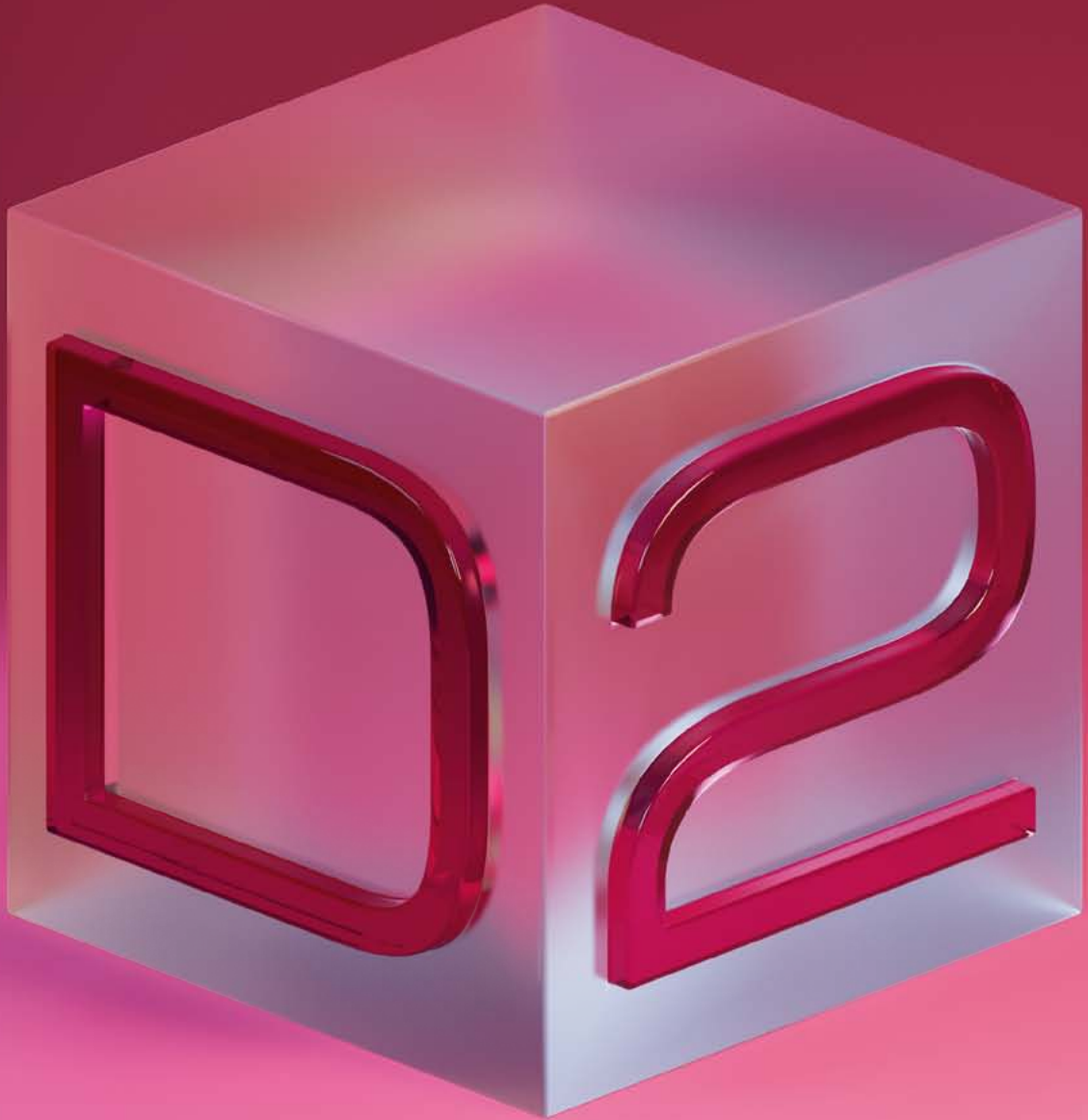
Добавьте к свежеприготовленному анилину несколько кристалликов церий-аммоний нитрата. Наблюдается черное окрашивание.

Люминесценция солей РЗЭ

На часовое стекло положите небольшое количество нитратов тербия, европия и самария. Отметьте их цвета: нитраты тербия и европия белые, а нитрат самария желтоватый. Посветите на них лампой чёрного света, ультрафиолетовым фонариком или лазерной указкой с длиной волны 365 нм. При этом наблюдается люминесценция. У тербия - зелёная, у европия - красная, у самария - оранжевая.



Соли РЗЭ при обычном свете и в УФ



Зрелищные и необычные демонстрационные эксперименты

Евсюков Александр Игоревич

учитель химии Губернаторского физико-математического лицея №30,

учитель химии школы №232,

педагог дополнительного образования Президентского физико-математического лицея №239

«Химии никоим образом научиться невозможно, не видав самой практики и не принимаясь за химические операции...»

М.В. Ломоносов

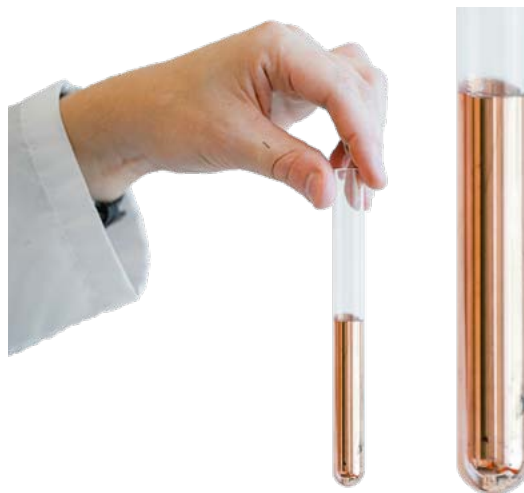
Изучение химии почти на любом этапе связано с проведением эксперимента. Помимо познавательных и научных экспериментов, существуют демонстрационные, основная задача которых не только иллюстрировать какое-либо свойство или явление, но и делать это по возможности, ярко и зрелищно. Постановкой и уточнением методик таких экспериментов занимаются участники химической образовательной программы в рамках практикума «Зрелищная химия». Предлагаемые эксперименты не связаны общей темой; они позволяют не только наблюдать необычные визуальные эффекты, но и закрепить базовые лабораторные навыки (приготовление растворов, аккуратность в проведении эксперимента, выделение и очистка веществ и т.п.), а также прикоснуться к самым разным областям химии, познакомиться с необычными и редкими соединениями, явлениями и процессами: колебательными реакциями, технологией осаждения металлических покрытий на различные поверхности, различными видами люминесценции и т.д.

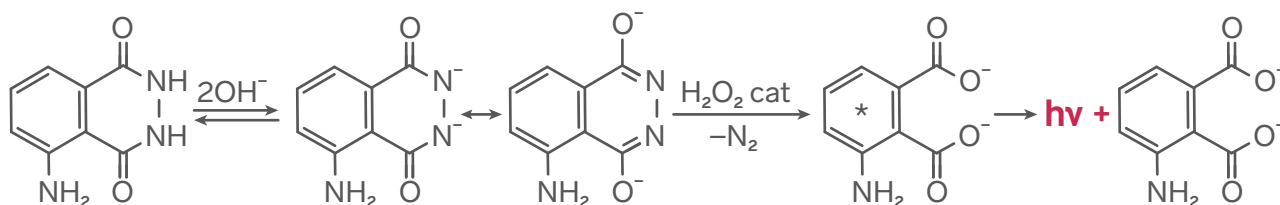
Умение не только правильно подготовить и грамотно провести, но и красиво продемонстрировать эксперимент - важный навык, который в будущем позволит химику успешно передавать опыт и знания своим ученикам и широкой аудитории.

Эксперимент 1. Медное зеркало

1,8 г моногидрата ацетата меди растворите в 100 мл дистиллированной воды, добавьте 10 мл 25% раствора аммиака, тщательно перемешайте. К полученному раствору аммиачного комплекса меди (II) при перемешивании на магнитной мешалке прилейте 5 мл раствора гидрата гидразина (1:3). Смесь выдержите несколько минут до прекращения бурного выделения газа.

Пробирку или другой стеклянный сосуд тщательно промойте теплым раствором щелочи или «пираньей», ополосните дистиллированной водой и наполните примерно на половину объема приготовленным раствором. Поче-





бурное выделение газа. Иногда над раствором можно заметить светло-фиолетовые пары иода.

Механизм протекающих процессов можно упрощенно отразить схемой (см. выше)

Эксперимент 3. Хемилюминесценция на металле

Эксперимент проводите в затемнённом помещении.

В 50 мл 2М раствора аммиака растворите 50 мг люминола и 150 мг трилона Б, добавьте 10 мл 3% раствора пероксида водорода. В полученную смесь опустите слегка зачищенную медную проволоку (можно согнуть из неё какую-либо фигурку, например, символ «Cu») – на поверхности металла начинается выделение кислорода, сопровождающееся ярким голубоватым свечением.

В ходе эксперимента происходит окисление люминола пероксидом водорода с участием ионов меди в качестве катализатора. Аммиак и трилон Б способствуют переходу ионов меди в раствор с поверхности металла (в виде прочных комплексов).

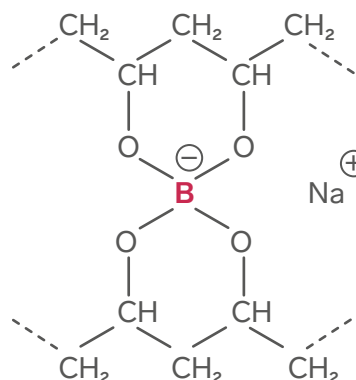
Эксперимент 4. Слайм

В химический стакан налейте 200 мл тёплой воды, добавьте 18 г поливинилового спирта (марка 16/1), накройте крышкой и оставьте на ночь для набухания. Стакан поместите на кипящую водяную баню и, помешивая, нагревайте до полного растворения, затем охладите до комнатной температуры.



К 50 мл полученного раствора добавьте несколько капель водорастворимого красителя и при сильном перемешивании прилейте 5-6 мл 1% раствора тетрабората натрия. Продолжайте перемешивать густеющую смесь – через 2-3 минуты образовавшийся полимер соберётся в комок, извлеките его и хорошо промойте под струёй холодной воды. Чтобы слайм хранился дольше, поместите его в плотно закрывающийся пластмассовый контейнер.

Образование слайма объясняется поликонденсацией поливинилового спирта и продуктов гидролиза тетраборат-ионов, присутствующих в растворе буры, с образованием сетчатого полимера:





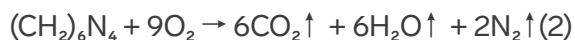
Эксперимент 5. Колебательное горение

На керамическую плитку горкой насыпьте смесь мелко истёртых нитрата бария (3,8 г), уротропина (4 г) и магниевого порошка (1 г), подожгите смесь длинной лучиной. В процессе горения наблюдаются колебания: плавное и почти бесцветное пламя периодически сменяется мощным бело-зелёным.

Яркие вспышки – результат окислительно-восстановительной реакции между нитратом бария и магнием:



Бесцветное пламя – следствие горения уротропина:



Уротропин выполняет роль буферного вещества, мешающего протеканию реакции (1) за счёт разбавления твёрдой смеси. Постепенное выгорание уротропина с поверхности горки приводит к тому, что в верхнем слое остаётся только магний и нитрат бария – и реакция (1) начинает идти. Как только поверхностный слой выгорает, вновь начинается реакция (2), а затем процесс повторяется до тех пор, пока слой за слоем не сгорит вся смесь.

Эксперимент 6. Реакция Хеллоуина

Приготовьте три раствора.

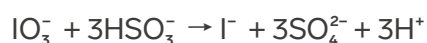
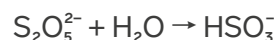
Раствор 1: 1,67 г пиросульфита натрия растворите в 35 мл воды и добавьте 45 мл 1% раствора крахмала.

Раствор 2: 0,3 г полугидрата нитрата ртути (II) смочите несколькими каплями концентрированной азотной кислоты, разотрите стеклянной палочкой и растворите в 80 мл воды.

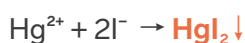
Раствор 3: 1,72 г иодата калия растворите в 40 мл горячей воды, затем добавьте 40 мл холодной воды и остудите до комнатной температуры.

В стакане объёмом 500 мл смешайте *растворы 1 и 2*, поставьте стакан на магнитную мешалку и при сильном перемешивании добавьте *раствор 3*. Реакционная смесь через некоторое время принимает жёлто-оранжевую окраску, а затем становится практически чёрной.

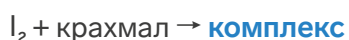
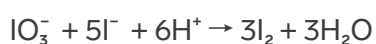
В процессе эксперимента происходит восстановление иодат-иона до иодид-иона под действием гидросульфита натрия:



Образовавшиеся йодид-ионы тут же связываются ионами ртути в малорастворимый иодид, который выпадает в виде осадка апельсинового цвета:



Как только все ионы ртути оказываются связаны, следующая порция йодид-ионов вступает в реакцию с иодат-ионами, что приводит к выделению иода и появлению синей окраски иод-крахмального комплекса:



Эксперимент 7. Горящие ладони

В 300 мл тёплой растворите 100 мл жидкого средства для мытья посуды, добавьте 50 мл глицерина, перемешайте, стараясь избежать образования пены, охладите до комнатной температуры. Налейте приготовленный раствор в кристаллизатор или широкий стакан; создайте пену, наполненную газом: из газового баллончика со смесью «пропан-бутан-изобутан» с помощью резиновой трубки, подавайте газ в мыльный раствор. Хорошо смочите ладонь руки холодной водой (не отряхивайте!) и наберите небольшое количество горючей пены, стараясь брать крупные пузыри. Держите ладонь идеально ровной, большой палец отведите в сторону, следите за тем, чтобы пена не оказалась на тыльной стороне ладони. На вытянутой руке подожгите пену при помощи кухонной зажигалки – при горении ощущается легкое тепло, но не более того.

В эксперименте демонстрируется большая теплоёмкость воды – именно слой воды на руке (и вода, содержащаяся в составе самой пены) аккумулируют выделяющееся при горении тепло, предохраняя руку от ожога.



Эксперимент 8. Холодное серебряное зеркало

Приготовьте три раствора.

Раствор 1: в 15 мл дистиллированной воды растворите 0,85 г нитрата серебра.

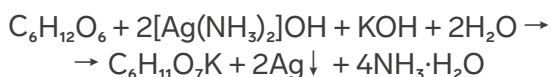
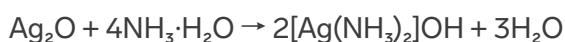
Раствор 2: в 8 мл воды растворите 1,12 г гидроксида калия

Раствор 3: в 5 мл дистиллированной воды растворите 0,25 г глюкозы. К раствору №1 добавляйте по каплям концентрированный (25%) раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка. К полученной смеси добавьте раствор 1,12 г гидроксида калия в 10 мл дистиллированной воды. При этом образуется коричнево-чёрный осадок – вновь рас-



творите его с помощью аммиака. Полученный прозрачный раствор перелейте в чистую колбу объемом 100 мл и добавьте раствор 0,3 г глюкозы в 5 мл дистиллированной воды. Колбу закройте пробкой и интенсивно встряхивайте на протяжении 4-5 минут. Образуется ровное и достаточно толстое серебряное зеркало.

Процессы можно представить следующими уравнениями:



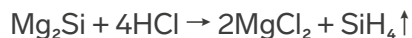
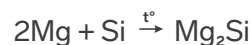
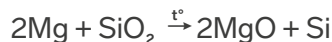
Эксперимент 9. Самовоспламеняющийся газ

Подготовьте смесь просеянного речного песка и порошка магния в массовом соотношении 3:5.

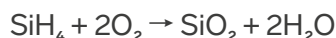
В пробирку длиной не менее 10 см поместите 3-4 г смеси, закрепите пробирку в лапке штатива и нагревайте при помощи газовой горелки до начала сильно экзотермической реакции. Процесс протекает достаточно бурно, со вспышкой: смесь раскаляется докрасна и чернеет. Пробирку закройте комочком ваты, остудите на воздухе и аккуратно разбейте: внутри находится масса, содержащая силицид магния. Темные кусочки продукта пинцетом опускайте в стакан с 15% соляной кислотой – над поверхностью раствора возникают яркие желто-оранжевые вспышки.



В ходе эксперимента протекали следующие химические реакции:



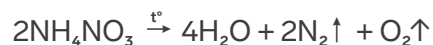
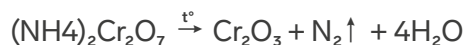
Образующийся силан самовоспламеняется на воздухе:



Эксперимент 10. Адские змеи

Смешайте 3 г дихромата аммония, 3,3 г нитрата аммония и 0,5 г уротропина, перед смешиванием все вещества тщательно измельчите. Смесь выложите горкой на керамическую плитку, добавьте сверху 1-2 капли любой горючей жидкости (спирт, керосин и т.п.) и подожгите её длинной лучиной. Происходит процесс, сопровождающийся выделением большого количества света, из реакционной массы начинают «выползать» волокнистые изумрудно-зелёные «змеи».

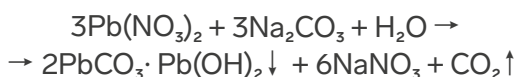
При нагревании смеси происходит одновременное разложение солей:



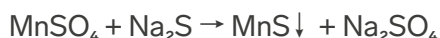
Эксперимент 11. Палитра настоящего химика.

В этом эксперименте из растворов получают цветные осадки, причём окраска исходных растворов совсем не похожа на окраску образующихся осадков.

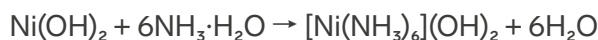
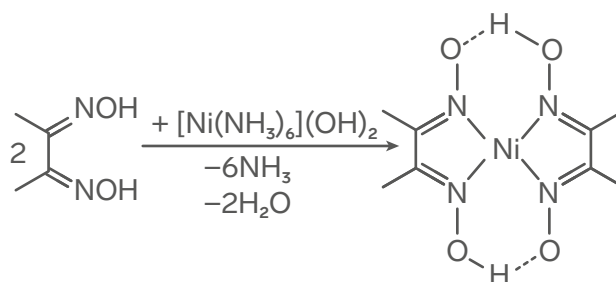
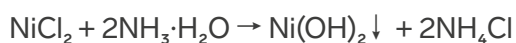
1. К 2-3 мл 5% раствора нитрата свинца (II) добавьте равный объём 5% раствора карбоната натрия. Выпадает плотный **белый** осадок основного карбоната свинца (II). Кстати, раньше художники изготавливали белила на его основе.



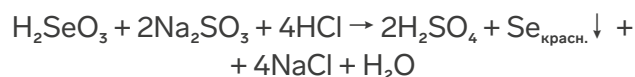
2. Осадок сульфида марганца имеет **телесный** цвет и получается смешиванием 5% растворов сульфида натрия и любой растворимой соли марганца, например, сульфата.



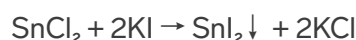
3. **Розовый** осадок – диметилглиоксимат никеля – является результатом качественной реакции на никель. К 2-3 мл 5% раствора хлорида никеля добавляйте по каплям 25% раствор аммиака до растворения образующегося вначале осадка, а затем – несколько капель 1% спиртового раствора диметилглиоксима (реактива Чугаева).



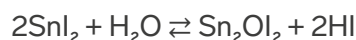
4. К 2-3 мл 5% раствора селенистой кислоты добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты и 4-5 мл 5% раствора сульфита натрия – через некоторое время образуется **красный** осадок элементарного селена.



5. Иодид олова (II) – достаточно капризный осадок, выпадает не быстро, зато невероятно красиво в виде игольчатых **оранжево-коричневых** кристаллов. Используйте для его получения растворы 0,5 г хлорида олова (II) в 20 мл воды и 0,7 г иодида калия в 20 мл воды.



Со временем вещество подвергается гидролизу, превращаясь в оксоидид:

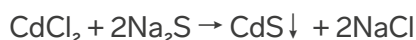


6. Добавьте несколько капель 5% раствора иодида калия к 5-6 мл раствора нитрата

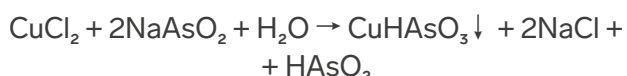
ртути (II) – и получите осадок иодида ртути (II) **апельсинового** цвета.



7. До сих пор использующийся художниками сульфид кадмия – один из самых красивых среди осадков **жёлтого** цвета. Осадите это вещество, смешиванием равных объёмов 5% растворов сульфида натрия и любой растворимой соли кадмия.



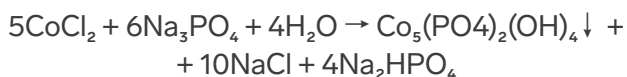
8. **Зелень** Шееле примерного состава CuHAsO_3 – ещё одна старинная краска. Осадите это вещество, добавив несколько капель 2% раствора хлорида меди (II) к 2-3 мл 2% раствора метаарсенита натрия.



9. Осадок **синего** цвета – основной хлорид кобальта состава $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, выпадающий при смешивании 5% растворов хлорида кобальта и гидроксида натрия в равных количествах, только старайтесь избегать избытка щелочи. Обратите внимание: со временем окраска осадка изменяется на розовую, поскольку происходит образование гидроксида кобальта (II).

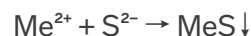


10. Основной фосфат кобальта имеет ярко-**фиолетовый** цвет. Для его получения к 5% раствору фосфата натрия добавьте небольшое количество раствора любой соли кобальта.



11. Последний осадок будет сульфидом. Кобальта, никеля, свинца – не важно! У всех этих веществ **чёрные** окраски. Возьмите раствор соли любого из перечисленных

металлов и добавьте несколько капель 5% раствора сульфида натрия.



Эксперимент 12. Триболоминофор

В конической колбе к 100 мл 96% этанола добавьте 2,93 г дибензоилметана (DBM), 1,2 г гексагидрата хлорида европия (III) и 1,9 мл триэтиламина, смесь перемешивайте при нагревании до растворения компонентов; продолжайте нагревание ещё 5 минут. Закройте колбу пробкой, оберните фольгой или полотенцем и медленно охладите до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтруйте под вакуумом, промойте холодным этанолом (2 раза по 10 мл) и высушите на воздухе.

Продукт – светло-желтые кристаллы состава $[\text{Eu}(\text{DBM})_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{Cl})_3]$, в ультрафиолете обладают оранжевым светом. При растирании кристаллов металлическим шпателем о стенку стеклянного сосуда наблюдаются яркие оранжевые вспышки - триболоминесценция.



**Сириус – это возможность получить
новые знания**

Максим Захаров, г. Челябинск

**Для меня Сириус – это небольшое
приключение, в котором я могу узнать
что-то новое**

Владислав Макаров, г. Новосибирск



РЗЭ в филателии – ученые, минералы и применение

Ерёмин Вадим Владимирович

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

История «редких земель» началась в 1751 году, когда на медном и висмутовом рудниках Бастнес в Швеции был найден тяжелый минерал, описанный шведским химиком Акселем Кронштедтом, который дал ему название «тяжелый камень». В 1784 г. другой шведский химик Тоберн Бергман обнаружил в этом минерале неизвестную землю (оксид), но только в 1803 году шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1-3) и независимо от него немецкий химик Мартин Клапрот выделили эту землю. Металл, входящий в состав земли, назвали церием в честь недавно открытой малой планеты Церера.

Берцелиус оставил очень заметный след в истории химии. Он предложил общепринятую ныне систему обозначений химических элементов (3), помимо церия открыл элементы селен и торий, ввел в оборот понятия «катализ», «изомерия» и даже «органическая химия». Его заслуги отмечены на марках Швеции (1, 2) и Гренады (3).

Другая история связана с финским химиком Йоханом Гадолином (4). В 1787 году шведский геолог-любитель Карл Аррениус обнаружил необычайно тяжелый черный камень вблизи местечка Иттербю на окраине Стокгольма. Он назвал этот минерал иттербитом (позднее его переименовали в гадолинит) и разослал его образцы нескольким



Рис. 1. Швеция, 1939. Й.Берцелиус

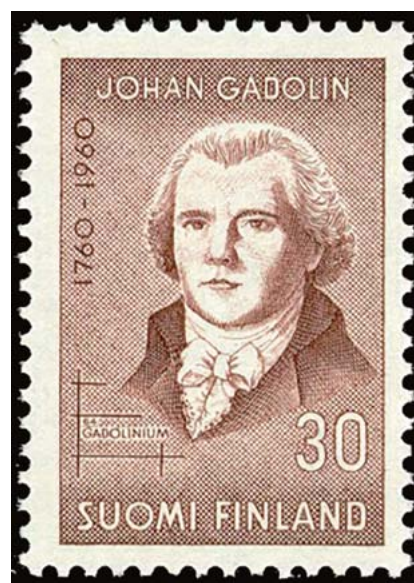


Рис. 4. Финляндия, 1960. 200 лет со дня рождения Йохана Гадолина



Рис. 2. Швеция, 1979. 200 лет со дня рождения Й.Берцелиуса



Рис. 3. Гренада, 1987. Марка из серии «Первооткрыватели»



Рис. 5. Австрия, 1936. Марка из серии «Изобретатели»



Рис. 6. Австрия, 1954. 25 лет со дня смерти К.А. Вельсбаха



Рис. 7. Австрия, 2012. Газовая лампа накаливания

известным химикам для анализа. В одном из этих образцов Гадолин обнаружил оксид нового элемента и опубликовал результаты своего анализа в 1794 году. Элемент был назван «иттрием», а в виде простого вещества его первым получил Фридрих Вёлер в 1828 году восстановлением летучего хлорида калием. По хронологии получается, что именно Гадолин, а не Берцелиус первым открыл оксид РЗЭ (напомним, что иттрий относят к РЗЭ). Позднее в честь Гадолина назвали элемент с порядковым номером 64.

Крупным исследователем РЗЭ был австрийский химик и изобретатель Карл фон Вельсбах, который удостоился чести быть трижды изображенным на марках своей страны (5) – (7). В 1885 году он смог, используя метод дробной кристаллизации, разделить «дидим», который считался простым веществом, на два элемента – празеодим и неодим. Вельсбах считается также одним из трех первооткрывателей элемента лютеция – последнего из РЗЭ. Австриец известен своими изобретениями: он обнаружил яркое свечение раскаленных оксидов церия и других РЗЭ и изобрел газонакаливающую сетку (5), (7), состоящую из этих оксидов, которая усиливала светимость газового пламени. А позднее предложил использовать металлическую нить в лампах накаливания (5).

Основным источником РЗЭ в природе служат минералы, в состав которых многие РЗЭ входят совместно. Таких минералов известно более 250. Минералы – чрезвычайно популярная тема в филателии, поэтому некоторые минералы, содержащие РЗЭ, попали на марки. Гадолинит (8), $(\text{Ce,La,Nd,Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ служит одним из источников иттрия, эвксенит (9) $(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$ – источник церия, а из монацита (10) $(\text{Ce,La,Th,Nd,Y})\text{PO}_4$ получают тербий.

РЗЭ имеют множество разнообразных применений. Отметим самые любопытные. Лантан входил в состав первых сверхпроводящих керамик, открытых в 1986 г. Беднорцем и Мюллером. Бурные исследования в этой области обсуждались на крупной конференции HTSC-91, которая состоялась в Японии (11). Самарий с кобальтом

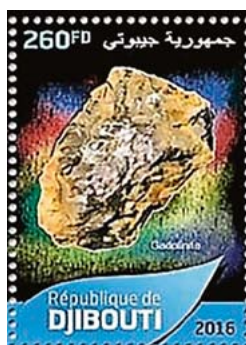


Рис. 8. Джибути, 2016. Минерал гадолинит



Рис. 9. Мозамбик, 1979. Минерал эвксенит

образуют очень сильные постоянные магниты, которые используются в ускорителях ЦЕРН (12). Люминофоры на основе европия защищают бумажные купюры Европы от подделок (13). Эрбий в виде оксида используется в атомных реакторах РБМК (14). Иттербий применяют в качестве допанта в лазерных материалах (15).

Самым необычным образом в филателию попал РЗЭ с наименьшим атомным номером – скандий. В 1965 г. в Москве состоялся Конгресс ИЮПАК. На марке (16), посвященной этому крупному событию, изображена эмблема конгресса, а на ней слово MoScOW, составленное из символов четырех элементов, среди которых скандий.

Вопросы.

1. Сколько элементов изображено на марке (3)? А сколько их было известно при жизни Берцелиуса (умер в 1848 г.)? В каком порядке расположены элементы на марке?
2. Какая структура изображена на марке (11)?
3. Можно ли из символов химических элементов составить слово «Сириус» на английском языке?

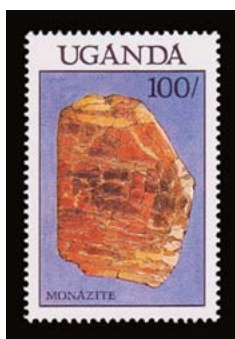


Рис. 10. Уганда, 1988. Минерал монацит

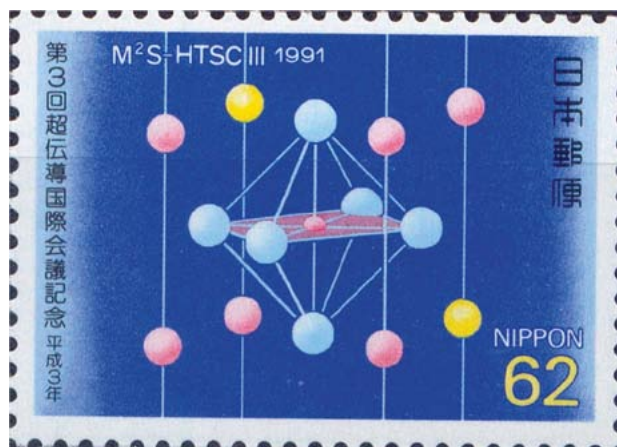


Рис. 11. Япония, 1991. Конференция по ВТСП



Рис. 12. Испания, 2004. 50 лет ЦЕРН



Рис. 13. Люксембург, 2012. 10 лет евро



Рис. 16. СССР, 1965. Конгресс ИЮПАК в Москве



Рис. 14. Россия, 2015. Атомная отрасль России



Рис. 15. Румыния, 2016. Лазерная долина

Ответы и решения

РЭ в филателии ответы

- 92 и 60. В алфавитном.
- Можно. S-Ir-I-U-S

55-я Международная химическая олимпиада ответы

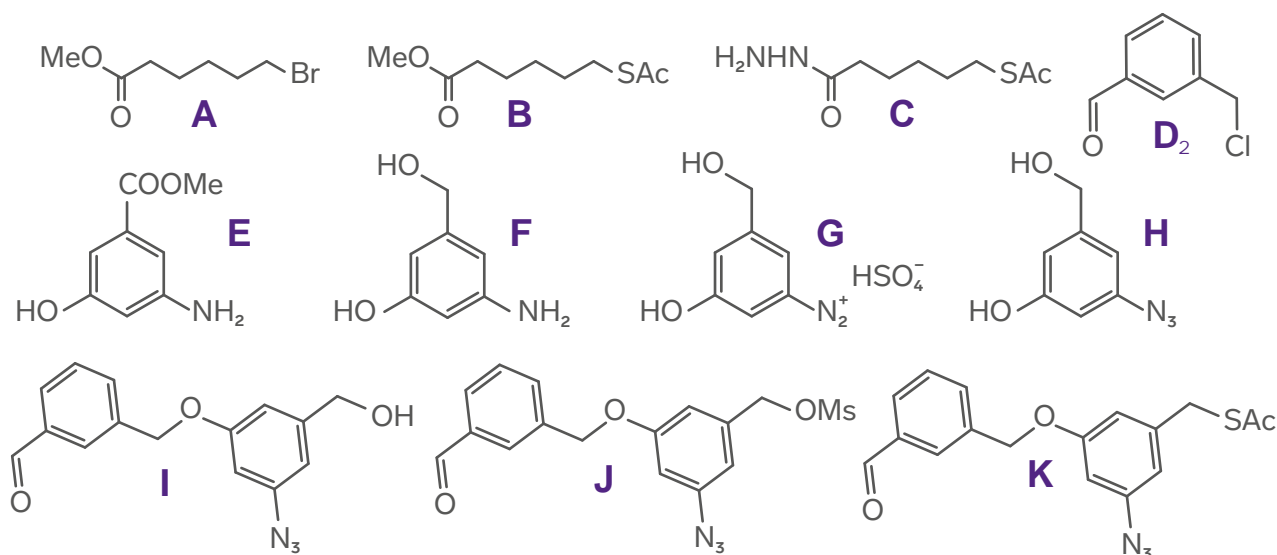
- | | | | |
|------|---|-------|---|
| 3.1. | 676.4 кДж/моль. | 6.1. | 2 S1, 1 S2. |
| 3.2. | а) 161 Дж/(мольК), б) 1.48 В. | 6.2. | 2.69%. |
| 3.3. | +2, плоский квадрат. | 6.3. | Кажущийся первый. |
| 3.6. | а) Только $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 1.1 В. | 6.4. | $r = k_{S1}[S1] + k_{S2}[S2]$. |
| | б) Только $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, 0.19 В. | 6.5. | Первое и второе. |
| 3.8. | а) $6 \cdot 10^{15}$ фотонов, б) $5.7 \cdot 10^{-7}$ М. | 6.7. | Первое и второе. |
| | | 6.8. | Третье. |
| | | 6.9. | Метакриловая кислота. |
| | | 6.10. | 2,5- или 3,4-фурандикарбоновая кислота. |

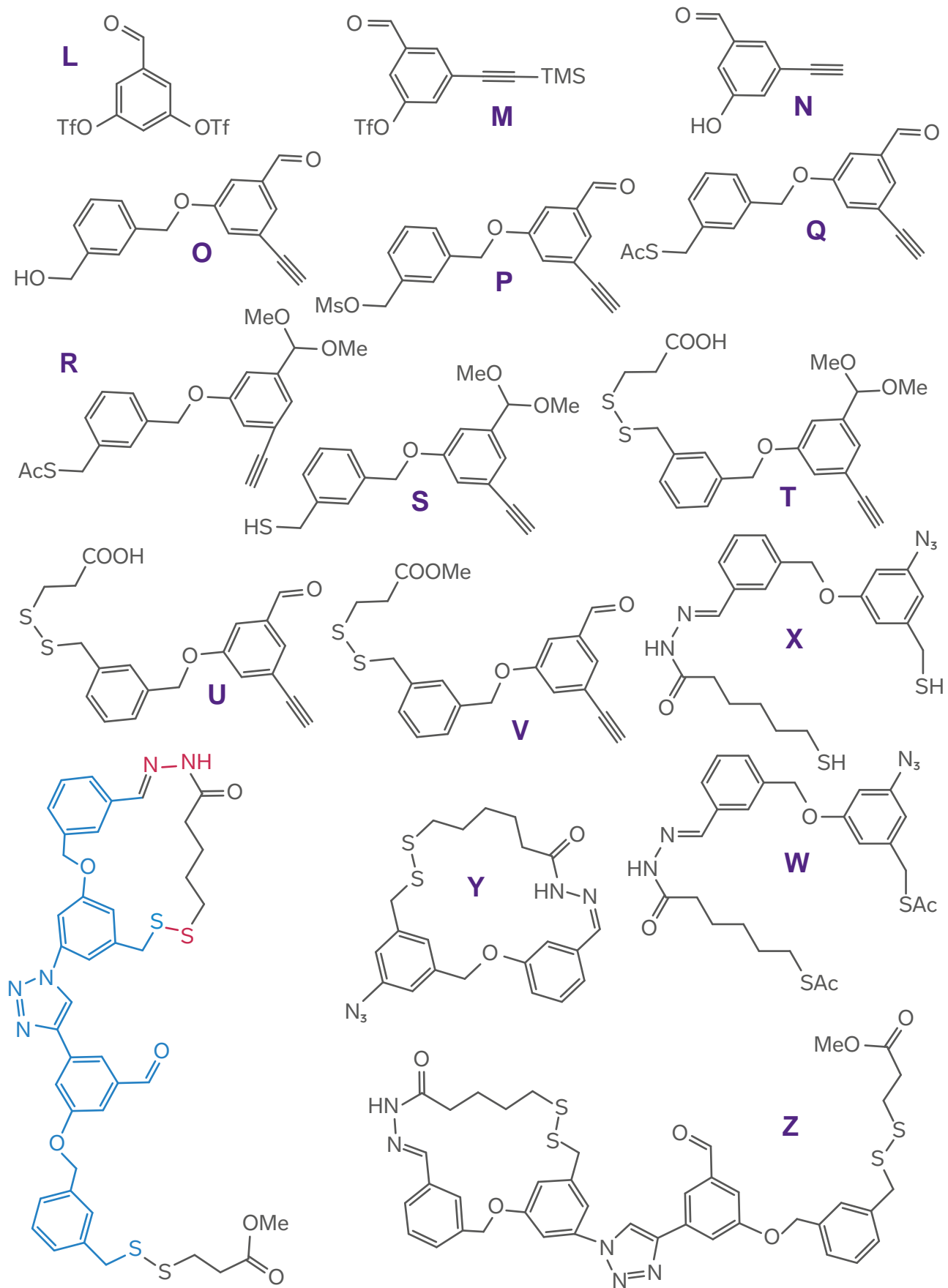
Задачи преподавателей

Жигилева Екатерина
Андреевна

Задача 1: Шаг за шагом

- Структурные формулы соединений **A-Z**:

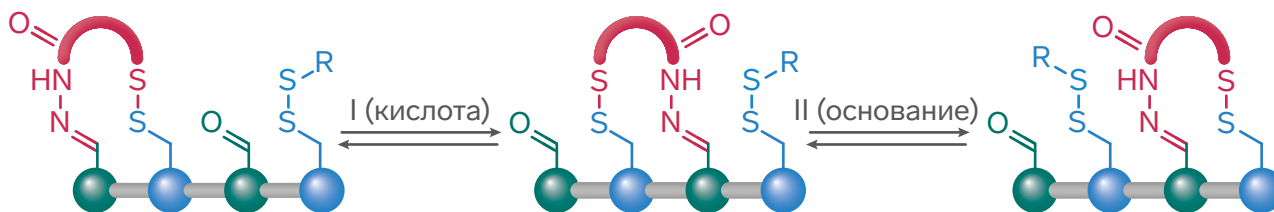




2. Исходя из описания, «ноги» должны содержать связи, которые разрушаются и образуются вновь в другом положении на «дороге» в ходе химических реакций. Под действием кислоты может разрушиться и образоваться вновь гидразон, а в ходе окислительно-восстановительных реакций -

дисульфидные связи. На рисунке выше и ниже красным выделены «ноги», а синим «дорога», по которой они шагают.

Delius, M., Geertsema, E. & Leigh, D. A synthetic small molecule that can walk down a track. Nature Chem 2, 96–101 (2010).



Крысанов Никита Сергеевич **Задача 2:** Чудеса химической маскировки

Согласно условию, вещество **A** проявляет слабые кислотные свойства. Представим формулу этого соединения в виде HX , тогда его калиевая соль **D** – это KX . При взаимодействии **D** с молекулярным хлором образуется хлорид калия и некоторый газ **G**, молекула которого состоит из 3 атомов. Его молярная масса составляет $20 \cdot 3,075 = 61,5$ г/моль. Её нецелое значение говорит о наличии в молекуле атома хлора, тогда на оставшиеся два приходится 26 г/моль. Учитывая маленькое значение суммарной массы, можно предположить, что это **N** (14 г/моль) и **C** (12 г/моль). Тогда исходное вещество **A** – HCN , **D** – KCN , а **G** – ClCN .

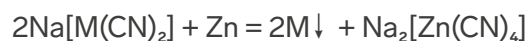
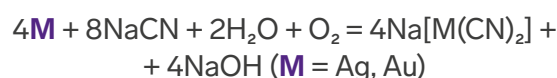
Основным методом получения циановодорода является взаимодействие метана **B** – CH_4 и аммиака **C** – NH_3 с кислородом воздуха на платиновом катализаторе при высокой температуре.

По аналогии с иодидом калия, взаимодействие цианида калия с раствором сульфата меди приводит к образованию дициана **E** – $(\text{CN})_2$. Подобно галогенам он диспропорционирует в калиевой щёлочи с образованием цианида **D** – KCN и цианата **F** – KOCN . Получение именно цианата также подтверждается исторической справкой о Фридрихе Вёлере. В 1828 году путём температурной изомеризации цианата аммония он получил мочевины.

Уравнения реакций:

- $2\text{NH}_3 + 2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KCN} = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
- $(\text{CN})_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$
- $(\text{CN})_2 + 2\text{KOH} = \text{KCN} + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KCN} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{ClCN}$
- $\text{ClCN} + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$

Цианид натрия широко используется при выделении золота и серебра из бедных руд:



Аммиак находит широкое применение в производстве азотной кислоты и азотсодержащих удобрений. Основным промышленным методом получения данного вещества является процесс, названный в честь Фрица Габера и Карла Боша, – двух выдающихся немецких химиков, лауреатов Нобелевской премии.

Задача 3:

Курамшин Булат Камилевич

1. **X** – (CH₃)₂S, **Y** – HF, **Z** – (CF₃)₂SF₄, **U** – (CH₃)₂SO, **W** – (CH₃)₂SO₂.
2. а) NF₃, б) CF₃COOH, в) CF₃CF₂NF₂, г) (CF₃)₃PF₂.

Задачи учителей

Задача 1.

Алексеева Екатерина
Николаевна

Нитраты – La(NO₃)₃, Ba(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Реальная формула LaBa₂Cu₃O_{6,5}.
4La(NO₃)₃ + 8Ba(NO₃)₂ + 12Cu(NO₃)₂ = 4LaBa₂Cu₃O_{6,5} + 52NO₂ + 13O₂.

Задача 2.

Ласкателев Евгений
Валерьевич

1. **X** - CaMg(CO₃)₂ или CaCO₃·MgCO₃; **A** – CO₂; **B** – CaO; **B** – MgO (или **B** – CaO; **B** – MgO); **Г** – C₂H₂; **Д** – C₃H₄ (см. п.3); **E** – Mg(OH)₂; **Ж** - Ca(OH)₂
2. Уравнения реакций:
CaCO₃·MgCO₃ = CaO + MgO + 2CO₂
CaO + 3C = CaC₂ + CO
2MgO + 5C = Mg₂C₃ + 2CO
CaC₂ + 2H₂O = C₂H₂ + Ca(OH)₂
Mg₂C₃ + 4H₂O = C₃H₄ + 2Mg(OH)₂
Mg(OH)₂ = MgO + H₂O
Ca(OH)₂ + 2HCl = CaCl₂ + 2H₂O
CO₂ + Ba(OH)₂ = BaCO₃ + H₂O
3. Массовая доля C₂H₂ равна 56,5%; C₃H₄ 43,5%.
4. Доломит. Добывается в Данковском районе.

Задачи победителей конкурса

Задача 3. Титановая батарейка в сети.

Авахдеев Айрат

Ответ: 5 Ом.

Задача 4. Не все то золото...

Николаенко Ян

Предположим, что в состав **A** входят Pb, C, O, Cl, Si, H (так как R – наверное, какой-то органический радикал). Наше соединение является димером, так как предположительно произошла реакция обмена, но осталось 2 атома Cl. Также можно предположить, что присутствуют связи Pb-C и что все атомы кислорода в соединении находятся в метоксигруппах, тогда M(A) = 979,3 г/моль. Вычтем из этой массы 2(Pb+C+O+Cl+3Si (из соотношения массовых долей)) и получим массу, равную 18 метилам. => **A** - [Pb(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe)Cl]₂. КЧ(Pb) = 4 => OMe координирована к атому свинца.

Nerds' jokes

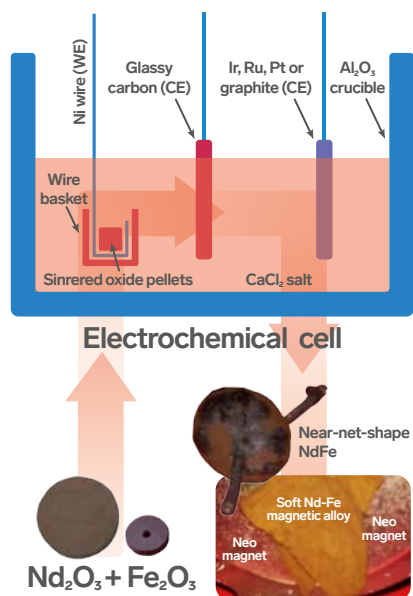
Why are chemists great for solving problems?
Because they always have a solution!

If you're not part of the solution...
Then you're part of the precipitate ;)

Neodymium-iron-boron magnets

Some of the substances composed of neodymium, iron and boron demonstrate strong magnetic properties. Neodymium-iron-boron magnets have registered heightened demand due to its rapidly increasingly application in the clean energy sector. Hereunder is the extract of one of the experimental procedures for magnet preparation.

The experimental work consisted of three broad unit operations: (i) preparation of the oxide precursors, (ii) electrochemical polarization of the sintered oxide precursors and (iii) evaluation and characterization of the resultant products. Hereunder we will focus only on the 1st unit operation.



Experimental procedure of the preparation of the oxide precursor. High purity (99.9%) neodymium (III) oxide (Nd_2O_3) and iron (III) oxide (Fe_2O_3) powders were blended in a 1:1 M ratio. To the powdered mixture, 1–5 drops of polyethylene glycol (PEG) and ~0.1 wt% polyvinyl alcohol (PVA) were added. To the mixture, isopropyl alcohol was added to obtain a homogeneous slurry/mixture, which was then ball-milled for a duration of ~12 h. The homogenized powder was compacted into 13 mm dia. pellets with the help of a stainless steel die. The green pellets were subsequently fired in argon-2.97 vol% hydrogen, at different temperatures for various durations to provide them the adequate green strength for their subsequent electrochemical reduction in a pool of molten calcium chloride electrolyte.

Prabhat K. Tripathy, Kunal Mondal, Amey R. Khanolkar. Materials Science for Energy Technologies, Volume 4, 2021, Pages 249-255

consist of smth – состоять из чего-либо

precursor – прекурсор (вещество, которое является исходным соединением для синтеза целевого соединения)

sintered – спечённый, агломерированный

ball-milled – измельчили в барабанно-шаровой мельнице

mill – мельница, размалывать

ball-mill – барабанно-шаровая мельница; измельчать в барабанно-шаровой мельнице

pellet – гранула, шарик, дробинка

pellet machine – гранулятор

stainless steel die – матрица из нержавеющей стали

subsequently – впоследствии, в дальнейшем, затем

duration – продолжительность, временной промежуток

molten – расплавленный

rare earth element (REE) – редкоземельный элемент

В шутку и всерьез

Как превратить карбид тербия в карбид европия?

- Убрать два протона и два электрона
- Провести альфа-распад тербия
- Дать задачу на карбид тербия с неверными данными
- С помощью химической волшебной палочки
- Поменять раскладку на клавиатуре

С чем у вас ассоциируется цвет солей эрбия?

- нежнятина
- с красивой люминесценцией
- с небом
- с цветом лепестков роз
- с сакурой
- с мармеладными конфетами с персиком
- со здоровым цветом кожи свиньи породы Ландрас
- с арбузом, которого так и не было на ужине
- с жевательной резинкой Orbit детский
- с Барби
- с озером Сасык-Сиваш
- с цветом очков на детях, которые радостные бегут на первую пару по физхимии
- с футболкой куратора
- с розовой скамейкой, которую покрасил Крош в Смешариках
- я не знаю их цвет



