

Образовательный центр «Сириус»

VIII Химическая образовательная программа

Тема номера:

МЫШЬЯК

Образовательный
центр «Сириус»

VIII Химическая образовательная программа

6 - 30 апреля 2021

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Денис Ратников

Дизайн-макет и вёрстка:

Полина Пахолкова
Святослав Забелин
Святослав Сайко

Иллюстрации:

Елизавета Семёнова
Полина Пахолкова
Святослав Сайко

Фотографии:

Алексей Складчиков
Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Денис Ратников
Елизавета Семёнова
Святослав Сайко

Авторы статей:

Андрей Дроздов
Андрей Кобелев
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Вадим Трефилов
Владимир Апяри
Илья Колмаков
Максим Андреев
Никита Чернов
Сергей Старых

A 0.1 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A 1.1 Вступительное слово

12 A 2.1 Конкурс фотографий

14 Теория

15 B 1.1 О финальном этапе Всероссийской олимпиады по химии 2021 года

20 B 2.1 Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии: особенности и стратегии

32 B 3.1 Задачи преподавателей

37 B 3.2 Задачи победителей конкурса

42 Практикум

43 C 1.1 Химия мышьяка

48 C 2.1 Органические соединения мышьяка

56 Не только о химии

57 D 1.1 О надглазурном декорировании фарфора

62 D 2.1 Свинцовый хрусталь

76 Филателия

77 E 1.1 Мышь в филателии

80 Ответы и решения

אח

Вступительное слово

Дроздов Андрей Анатольевич

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

Ерёмин Вадим Владимирович

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

Дорогие участники VIII Химической образовательной программы!

Мы рады, что встретили Вас в апреле 2021 года здесь, в Сириусе, который недавно стал поселком Краснодарского края и получил свое имя благодаря известному всему миру Образовательному центру. За эти 24 дня вы серьезно поработали как на семинарах и тренингах по решению задач, так и на практических занятиях. Мы собрали на смену тех, кто показал достаточно высокие результаты в олимпиадах, но не смог попасть на заключительный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии. Самые юные участники нашей образовательной программы – учащиеся 8-го класса – прошли серьезный отбор, который по сложности можно сравнить с олимпиадой. За время нашей образовательной программы с Вами работали опытные педагоги и олимпиадники прошлых лет, преподаватели и студенты МГУ имени М.В. Ломоносова, МФТИ, Казанского (Приволжского) федерального университета. В проведении практико-ориентированных занятий по керамике участвовал коллектив МГХПА имени С.Г. Строганова. Среди преподавателей смены – члены методической комиссии Всероссийской олимпиады школьников по химии, авторы учебников

по химии для средней и высшей школы, тренеры региональных команд, сотрудники московского «Центра педагогического мастерства», победители Международной химической олимпиады.

Вы держите в руках очередной выпуск журнала, выпускаемого ОЦ «Сириус» по итогам каждой химической образовательной программы. Все химические смены проходят под знаком определенных тем или химических элементов. Тема данной смены звучит довольно токсично – это «Мышьяк». С химией этого элемента участники смены знакомятся только по учебникам, так как из соображений безопасности практические работы проводить невозможно. Именно поэтому мы публикуем в журнале виртуальный практикум с фотографиями опытов и их подробным описанием.

Химия мышьяка в настоящее время бурно развивается сразу в нескольких направлениях. Арсенид кадмия Cd_3As_2 и его твердые растворы с арсенидом цинка Zn_3As_2 обладают свойствами дираковского полуметалла, некоего трехмерного аналога графена. Этот новый класс материалов представляет значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для практического получения материалов

с заданными магнитными свойствами. Входит мышьяк и в высокотемпературные проводники нового поколения, например, LaOFeAs , имеющий критическую температуру 26 К, или $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ с критической температурой 56 К. Отдельная статья посвящена органическим производным мышьяка. В небольшой заметке рассказано о мышьяке в филателии. Конечно, мы не могли обойти вниманием и завершившийся совсем недавно финальный этап «Всероса» по химии. В этом выпуске Вы узнаете о результатах финала, познакомитесь

с самыми трудными задачами обязательного теоретического тура, получите советы о том, как лучше готовиться к практическому туру.

Желаем Вам удовольствия от познания химии и новых олимпиадных побед!!!!

Руководители программы

А.А. Дроздов

В.В. Еремин



Для меня центр Сириус — это место, где я могу провести почти месяц с людьми, настолько же заинтересованными в химии, целеустремлёнными, умными. Это то, где можно отдохнуть от надоевшей школьной рутины и завести новых друзей. То, где, осмыслив многие вещи, можно заново найти себя и свой путь.

Дружевецкая Татьяна,
Екатеринбург





Для меня Сириус — это возможность познакомиться с единомышленниками со всей России и получить много новых знаний!

**Мартюшова Владислава,
Новосибирск**

Сириус — самая яркая звезда в России!

Рыбакова Анастасия, Московская обл., г. Балашиха



Я поняла, что нужно работать еще больше для того, чтобы достичь своих целей, а также необходимо отдыхать, чтобы все-таки получать удовольствие от занятий.

Куликова Ольга, Томск

Что для меня центр Сириус? Титрование!

Алехин Артём, Санкт-Петербург



Самым ярким впечатлением стало не одно событие, а много. Почему? Да потому, что в Сириусе все мероприятия продуманы настолько, что приносят не только пользу, но и море позитива.

Дружевецкая Татьяна, Екатеринбург

Больше всего понравилось открытие образовательной программы. Получила массу положительных эмоций, заряд мотивации и энергии на всю смену.

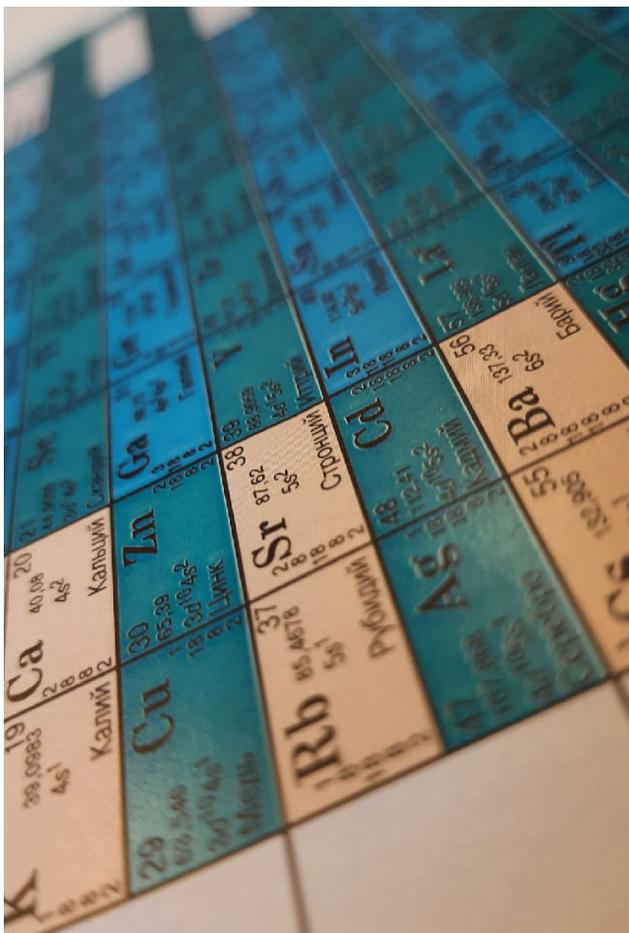
Сидорова Анна, Смоленск

Центр Сириуса — это холл этажа. Там создаются прекрасные и атмосферные моменты.

Куликова Ольга, Томск

A2

Конкурс фотографий



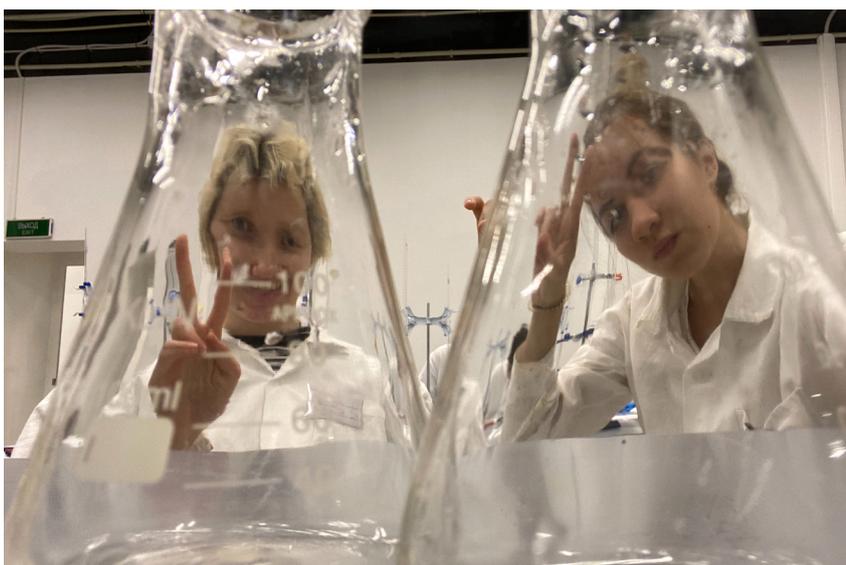
Кузьмицкая Елена. Наука - 7



Алексеева Мария. Наука - 13



Парфенова Виктория. Наука - 9



Куликова Ольга. Наука - 11



Куликова Ольга. Наука - 11

B1

О финальном этапе Всероссийской олимпиады по химии 2021 года

Ерёмин Вадим Владимирович

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

За 10 дней до начала нашей смены завершилось главное олимпийское событие учебного года – финальный этап 56-й Всероссийской олимпиады школьников по химии. Он проходил в Белгородском государственном техническом университете им. В.Г. Шухова с 20 по 26 марта и собрал рекордное число участников – 291. Благодаря героическим усилиям организаторов Олимпиада прошла в нормальном очном формате и по традиционной программе, которая включала 2 теоретических тура, экспериментальный тур, показ работ и апелляцию. Церемония открытия также прошла вживую, а вот закрытие было дистанционным, и все участники узнали окончательные результаты уже после того, как вернулись домой.

Подробный анализ заданий, решений и результатов еще впереди, а мы обсудим только самые

интересные цифры. В таблице 1 приведены данные по числу участников, победителей и призеров, а также средние баллы по турам и по классам. Меньше всего участников было в 9 классе. И для них задания оказались самыми трудными: из 56 человек всего 12 смогли преодолеть 50%-й барьер – 140 баллов из 280, они и стали победителями и призерами в этой параллели. Самое большое число победителей и призеров – 60 – пришлось на 10 класс; там медали получили все, кто смог набрать больше 50% баллов. В 11-м классе было больше всего участников и больше всего победителей – 10. Средние баллы за каждый тур и суммарные баллы оказались самыми низкими в 9-м классе и самыми высокими в 11-м, что вполне ожидаемо – отсутствие олимпиадного опыта, конечно, сказывается. Да и задания были сложноваты для 9-го класса, многим просто не хватило времени.

Таблица 1. Результаты финального этапа ВсОШ-2021

Класс	Число участников	Число победителей	Число призеров	Средний балл			
				1 теор. тур (100)	2 теор. тур (100)	Эксп. (80)	Сумма (280)
9	56	5	7	32.82	27.31	55.49	115.62
10	116	8	52	37.91	36.31	71.08	145.30
11	119	10	49	49.22	46.62	67.41	163.25
Всего	291	23	108				

Из таблицы 2 можно увидеть граничные баллы между победителями и призерами, а также между призерами и участниками. Самый низкий результат победителя оказался в 9-м классе, что объясняется сложностью заданий

в каждой туре. Граница призера в 9-м и 10-м классах составила 140 баллов – ровно 50% от максимального результата, а в 11-м классе проходной балл в призы оказался значительно выше – 162.5.

Таблица 2. Граничные баллы победителей и призеров (максимум – 280)

Класс	Победитель. Высший балл	Победитель. Низший балл	Призер. Высший балл	Призер. Низший балл
9	242.4	171.5	160.6	140.6
10	235.0	212.8	203.3	141.3
11	228.0	208	205.5	162.8

Научное содержание Олимпиады было традиционным. В первом, обязательном туре участникам было предложено 5 задач (по 20 баллов), в туре по выбору надо было решить 4 задачи (по 25 баллов) – 9-классникам из двух разделов химии, 10-классникам из трех, а 11-классникам засчитывалось по одной задаче из четырех разделов – неорганической, органической, физической химии, химии и жизни.

Экспериментальный тур также не был сюрпризом. В 9-м классе надо было с помощью качественных реакций распознать 5 веществ из 9 предложенных, 10-й и 11-й классы решали задачи по аналитической химии: 10-й класс визуально, под лозунгом «Глаз – это тоже аналитический инструмент» находил содержание Fe(III) в растворе, а 11-й класс титриметрически определял массу никотиновой кислоты и глюкозы в смеси. В последнем случае надо было предложить еще и самостоятельную методику, которая оценивалась отдельно от результатов анализа.

Дать в короткой заметке обзор содержания задач теоретических туров не представляется возможным, вместо этого мы просто приведем тексты трех самых сложных задач обязательного тура – по одной из каждого класса – и предложим вам самостоятельно их решить и оценить уровень сложности прошедшего финального этапа. Ответы – в конце журнала.

Более подробную информацию, включая протоколы с результатами, вы сможете найти на сайте БГТУ, посвященном Олимпиаде: <https://chemistryolymp2021.bstu.ru/> а задания с решениями будут выложены в ближайшее время на страничке химфака МГУ: <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

Уверен, что вы получите удовольствие от решения этих задач, хотя это и потребует немало времени!

Задача 9-2.



В городах, ныне входящих в состав Германии, было в разное время открыто 16 химических элементов. Эти элементы зашифрованы номерами от 1 до 16 в порядке очередности их открытия (1 – открытый раньше всего). На приведенной выше карте эти номера подписаны рядом с городами, в которых было совершено открытие.

Известно, что:

Среди элементов 1–10: 2 s-элемента, 3 р-элемента, 3 d-элемента и 2 f-элемента.

Среди элементов 1–10 максимально возможная степень окисления составляет +1 для 2-х элементов, +2 для 1-го элемента, +3 для 1-го элемента, +4 для 2-х элементов, +5 для 2-х элементов, +6 для 1-го элемента, +7 для 1-го элемента. Атомные массы элементов 1–10 возрастают в ряду:



Все элементы 1–10 способны напрямую взаимодействовать с кислородом. В реакциях одинаковых масс каждого из этих элементов с кислородом при высокой температуре массы

полученных оксидов возрастают в ряду элементов:



В реакциях одинаковых масс элементов 1–10 со фтором при нагревании массы полученных фторидов возрастают в ряду элементов:



Атомные (ковалентные) радиусы элементов 1–10 возрастают в ряду:



Плотности элементов 1–10 при стандартных условиях возрастают в ряду:



Температуры плавления элементов 1–10 возрастают в ряду:



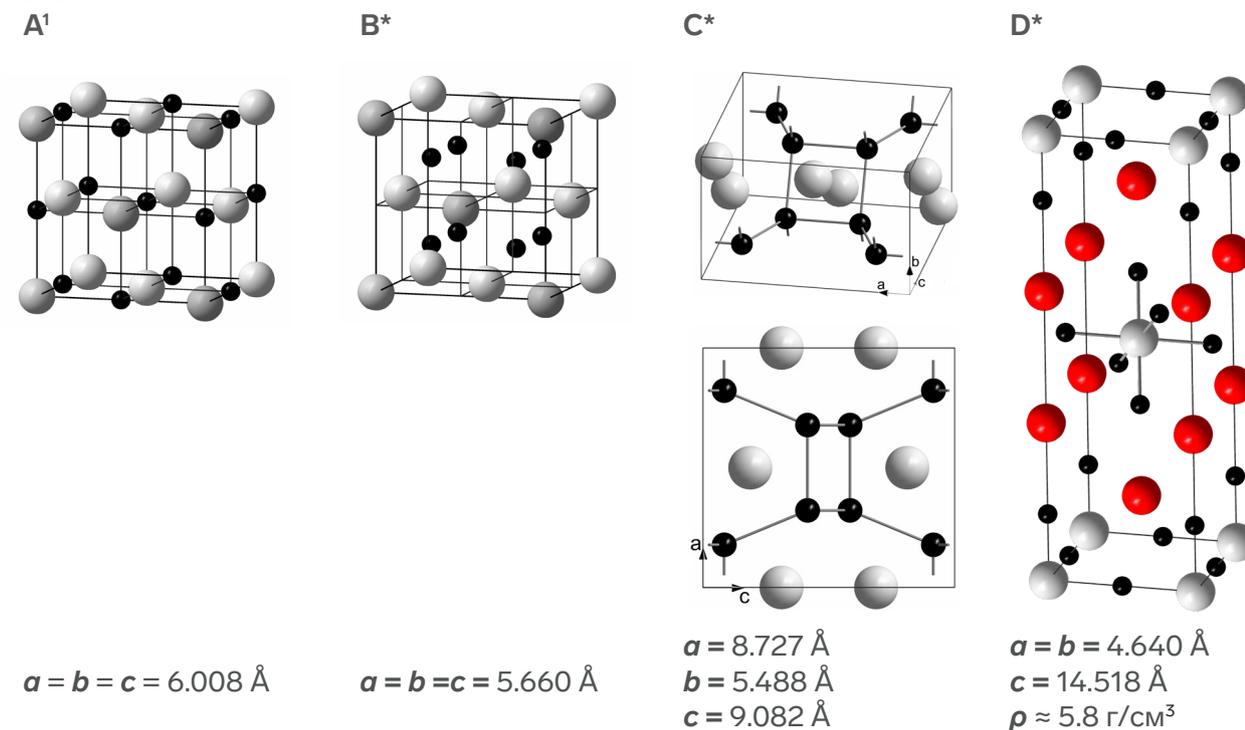
Вопросы:

1. Определите элементы **1–10**.
2. Запишите формулы оксидов и фторидов, упомянутых в условии задачи.
3. Напишите символы элементов **11–16**.

4. В каком городе они были открыты? Приведите 2 примера реакций между какими-либо двумя элементами, открытыми в Германии, чтобы в этих двух реакциях участвовало 4 разных элемента.

Задача 10-3.

Для элементов X, Y и Z известны соединения **A–E**. В состав **A** входят X и Y, **B** и **E** – X и Z, **C** – Y и Z, а **D** – X, Y и Z. Соединения **A**, **B** и **D** имеют ионное строение, в структурах **C** и **E** атомы Z ковалентно связаны между собой.



Вопросы:

1. Определите неизвестные элементы X, Y, Z и вещества **A–E**, ответ обоснуйте. Подтвердите расчетом плотности **D**.
2. Предложите метод синтеза **E**, используя **B** в качестве единственного источника Z. Что произойдет при растворении **E** в воде? Запишите уравнения предложенных химических реакций, укажите условия их проведения.
3. В структуре **D** все расстояния между ближайшими белыми и черными атомами одинаковы. Расстояние между выделенным красным шаром и лежащим ниже (на рисунке) черным более короткое, остальные расстояния до черных шаров одинаковы. Определите координаты² выделенных атомов.

¹ Цвета шариков не соответствуют типам атомов и выбраны произвольно, любые совпадения случайны. Каждому цвету соответствуют атомы одного сорта только в данной структуре.

² Центр координат находится в одной из вершин параллелепипеда, оси совпадают с ребрами элементарной ячейки, а единичные отрезки соответствуют параметрам ячейки a, b и c, т.е. в структуре **D** координаты центрального белого атома (0.5; 0.5; 0.5). Порядок координат соответствует параметрам a, b и c.

Задача 11-2

Ближний сосед лучше дальней родни

Пословица

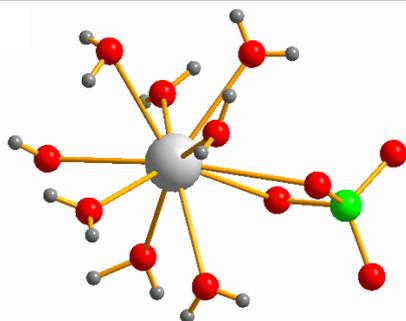
Структуру соединений в растворах исследовать достаточно сложно. Методами, позволяющими это делать, являются рентгеновская спектроскопия, в частности EXAFS, и рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, которые позволяют определить, на каком расстоянии находятся соседние атомы, и оценить их количество. Эта информация не является полной, но позволяет высказывать обоснованные предположения о строении частиц в растворе. Исследование водных растворов перхлората тория(IV) при различной кислотности среды

дало результаты, представленные в таблице. Приведены расстояния между атомами тория и его соседями, количество указано в пересчете на один атом тория, погрешность в измеренных расстояниях составляет ~5-10%.

Из данных рентгеноструктурного анализа удалось уточнить структуру перхлората тория, на рисунке представлен фрагмент структуры, изображающий ближнее окружение иона металла, в таблице приведены некоторые межатомные расстояния.

p-p	pH ³	C(Th), M	Th - O		Th - Th	
			Расстояние, Å	Кол-во	Расстояние, Å	Кол-во
I	-0.70	1.06	2.45	9.0		
			4.59	12.0		
			6.85	10.0		
II	1.23	0.88	2.37	3.0	3.98	0.75
			2.47	5.0	4.72	0.13
			4.66	10.0	6.53	0.13
III	1.23	0.44	2.37	2.5	3.98	0.69
			2.47	5.5	4.72	0.10
			4.66	10.0	6.53	0.10
IV	2.35	0.53	2.39	4.67	4.02	1.33
			2.50	3.33	4.71	0.83
			4.63	8.0	6.52	0.33

	Расстояние, Å
Th - O(H ₂ O)	2.433 - 2.488
Th - O(ClO ₄)	2.515(6); 2.757(7)
Th - Cl	3.348(2)
Th - Th	7.52 - 9.90



Вопросы:

1. Определите кч⁴ тория во всех частицах в растворе.
2. Предложите состав и строение всех частиц в растворе перхлората тория при различных pH, схематично изобразите строение частиц в растворах I и II. Ответы обоснуйте.
3. Качественный состав растворов при pH = 1.23 одинаковый, а количественный – разный. Определите концентрации комплексов тория в растворах.
4. В каких условиях следует получать перхлорат тория? Выскажите предположение о составе осадка, образующегося при перекристаллизации перхлората тория из водного раствора. Ответ обоснуйте.

³ Кислотность среды, водородный показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$

⁴ к.ч. – координационное число, число ближайших соседей, в структуре перхлората тория к.ч. металла равно 10.

B2

Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии: особенности и стратегии

Апяри Владимир Владимирович

член Центральной предметно-методической комиссии Всероссийской олимпиады школьников по химии, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук

Химия – наука экспериментальная. Следовательно, для того, чтобы понять средствами химии какое-либо явление в окружающем нас мире, недостаточно одного теоретического осмысления – обязательно нужно проверить теоретические предположения путем проведения соответствующих экспериментов. Ну и, кроме того, согласитесь, что эксперимент – это очень интересно. А там, где есть интерес, появляется желание познавать. Поэтому важным элементом Всероссийской олимпиады школьников по химии всегда был и будет экспериментальный тур.

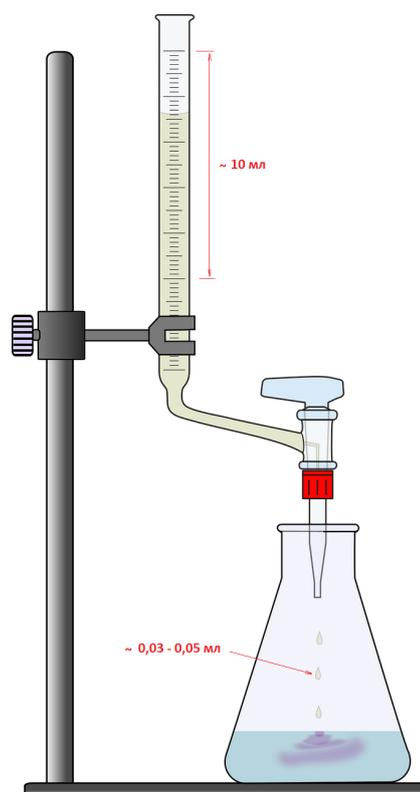
Какие основные навыки нужно сформировать в себе, чтобы успешно осуществить любой эксперимент? Как эти навыки могут пригодиться в профессиональной деятельности? Какую структуру имеет экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии? В чем особенности его задач? Как лучше всего подойти к их решению? Попробуем ответить на эти вопросы в рамках данной статьи.

Основные навыки для выполнения эксперимента

Грамотное выполнение экспериментальной работы требует от химика определенных навыков, которые не только обеспечивают получение ценной информации из результатов экспериментов, но и способствуют дальнейшему развитию той области химии, в которой он работа-

ет. Попробуем сформулировать три основных навыка химика «от простого к сложному»:

1) *Технический навык* – это навык работы в лаборатории, использования химического оборудования, ведения лабораторного журнала, аккуратности, точности и наблюдательности. Этот навык кажется естественным, но освоение именно его является базовым, а отсутствие любой из его составляющих может привести к провалу эксперимента в целом или значительному искажению его результатов.



Например, в методах титрования (а задачи на титрование традиционно часто входят в экспериментальный тур Олимпиады) характерный затрачиваемый объем титранта, который нужно измерить максимально точно, составляет ~ 10 мл. Каждая капля жидкости характеризуется объемом ~ 0,03–0,05 мл, что составляет 0,3–0,5 % от 10 мл. При этом допустимая погрешность титрования обычно не превышает 1 %. Это означает, что химику нельзя «потерять» более 2–3 капель жидкости! Вот к какой точности нужно стремиться. В профессиональной деятельности химика технический навык очень важен, так как воспитывает хорошего работника химической сферы.

Совет: Для формирования в себе этого навыка попробуйте узнать, как правильно обращаться с различным лабораторным оборудованием и приспособлениями (эта информация широко доступна в интернете). Проведите небольшой химический эксперимент, максимально точно зафиксировав в тетради условия (массы веществ, объемы растворов и т.д.) и наблюдения (цвет продукта, агрегатное состояние, масса и т.д.), критически проанализируйте, а соответствуют ли записанные Вами условия реальным (например, не было ли существенных потерь веществ в ходе эксперимента, пролива растворов, его серьезных потерь на стенках склянок, а если да, то как сделать так, чтобы в следующий раз этого не было?). Для оценки своей аккуратности попробуйте провести эксперимент повторно в тех же самых условиях и сравните результаты (лучше количественно). Например, получите дважды один и тот же осадок (это может быть BaSO_4 , AgCl , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или что-то другое), отделите его, высушите, взвесьте, найдите, насколько отличаются две массы, разделите на среднюю массу и выразите в процентах; если отклонение не превышает 1–2 %, то Вы аккуратно провели эксперимент (но имейте в виду, что у профессиональных химиков этот показатель может достигать 0,1–0,2 %, так что всегда есть куда стремиться).

Приведенные выше рекомендации помогут выработать столь необходимый технический навык. Но для формирования грамотного специалиста в той или иной области химии, например в неорганике, органике, аналитике или физхимии, этого навыка еще не достаточно. Вторым важным элементом является *познавательный навык*, который связан с накоплением обширного фактического материала о свойствах веществ, с осмыслением и систематизацией этого материала. Как его сформировать? – В случае химии, как ни в одной другой науке, познание может реализовываться через целый спектр органов чувств – зрение, обоняние, осязание, что обуславливает прочное закрепление полученных знаний.

Совет: Проведите серию экспериментов с разными веществами, но в схожих условиях (например, можно взять эквимольные растворы сульфата цинка, железа(II), железа(III), кобальта, никеля, меди(II), аммония и добавить к ним карбонат (или гидроксид) натрия: сначала небольшое количество, затем – избыток), посмотрите внимательно на продукты взаимодействий и сравните их, отметьте, наблюдается ли выделение газа, аккуратно понюхайте растворы, пощупайте, не произошло ли разогревания. Смешайте часть веществ (например, в указанном выше примере можно добавить ко всем солям сульфат аммония) и повторите эксперимент. В чем наблюдаются отличия? Постарайтесь запомнить то, что Вы наблюдаете. Именно такие знания сделают Вас грамотным специалистом в Вашей дальнейшей профессиональной деятельности.

Наконец, последний навык в этой иерархии – это навык *логического мышления*. Он связан с формированием логических связей между наблюдаемыми явлениями и химической сутью происходящего. Способностью объяснить и предсказать химические явления. Применить полученные знания для создания новых знаний. Этот навык призван воспитать ученого-химика.

Поэтому крайне желательно освоить эксперимент на самых ранних этапах обучения. И именно поэтому он является важной частью Всероссийской олимпиады школьников по химии.

Структура экспериментального тура Всероссийской олимпиады школьников по химии

Традиционно экспериментальный тур Олимпиады подразумевает проверку как знания теории, непосредственно относящейся к экспериментальной задаче, так и навыков работы в лаборатории.

Зачастую непосредственному выполнению эксперимента предшествует решение теоретической части, на которую выделяется определенное время. Задания теоретической части как бы подводят участника к эксперименту, иногда содержат наводящие мысли о сути работы. Поэтому стоит внимательно отнестись к этой части.

Экспериментальный тур проводится в специально оборудованных химических практикумах, где каждому участнику предоставляется укомплектованное рабочее место. Для выполнения экспериментального тура участники получают необходимые реактивы, оборудование и тетради (лабораторные журналы) для оформления работы, а также справочную информацию (таблица Д.И. Менделеева, таблица растворимости и т.п.). Ответы на теоретические вопросы и результаты эксперимента фиксируются в выдаваемых участникам тетрадях. При работе следует уделять внимание технике безопасности. В практике участники должны быть в халатах. Система оценивания экспериментального тура зачастую подразумевает штрафные баллы за несоблюдение правил работы в лаборатории, порчу оборудования, пролив реактивов и т.п. После выполнения эксперимента начинается очный прием работ членами жюри, где каждый участник в индивидуальном поряд-

ке представляет свою работу. На этом этапе есть возможность обсудить работу, попытаться понять, что сделано правильно, а что нет. Экспериментальный тур обычно оценивается числом баллов, примерно составляющим 40 % от суммарного числа баллов за теоретические туры. Апелляция по итогам экспериментального тура не предусмотрена, поэтому именно при очном показе работы формируется Ваша итоговая оценка.

Особенности задач экспериментального тура и подходы к их решению

Тематика задач экспериментального тура Олимпиады может охватывать совершенно разные разделы химии. Статистика показывает, что наиболее популярными всегда были (и остаются по сегодняшний день) задачи качественного и количественного химического анализа. Рассмотрим основные типы таких задач.

Традиционно в перечень задач экспериментального тура включают пробирочный качественный анализ. Эти задачи могут подразумевать идентификацию нескольких неизвестных веществ из известного перечня. В этом случае в пронумерованных пробирках выдаются растворы веществ или непосредственно твердые вещества и требуется установить, в какой пробирке какое вещество находится. Это делается с помощью предлагаемых реактивов или, что более интересно, без использования каких-либо дополнительных реактивов, а путем осуществления реакций между неизвестными веществами в пробирках и анализа наблюдаемых эффектов. Последний случай наиболее интересен, так как при прочих равных условиях требует более глубокого логического мышления и умения действовать в условиях ограниченности «ресурсов». В целом, этот тип далек от реальных задач аналитической химии, но зато позволяет участникам максимально проявить творческое мышление и сообразительность.

В качестве примера, приведем задачу, представленную на региональном этапе 2012 г. для 9 класса:

Вам выданы 7 пробирок, в которых находятся растворы индивидуальных веществ: HCl, NaOH, Pb(NO₃)₂, NH₄Cl, MgSO₄, ZnSO₄, BaCl₂.

Используя эти растворы и универсальную индикаторную бумагу, определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Решение представьте в виде таблицы. Напишите уравнения реакций, подтверждающие открытие веществ.

При решении задач качественного анализа важно четко понять, какую информацию можно получить с использованием имеющихся реактивов и оборудования. Эта информация должна быть достаточной для распознавания веществ. Для визуализации этой информации рекомендуется составлять таблицу с возможными аналитическими эффектами, возник-

кающими при попарном сливании реактивов. Методология решения указанной выше задачи также может быть емко представлена в виде подобной таблицы (более того, в задании явно указано на необходимость составления такой таблицы):

Совет: В четырех нижних строчках таблицы указано число случаев выпадения осадка (нерастворимого в избытке реактива), выделения газа, и растворения выпавшего осадка в избытке реактива или при нагревании, что часто бывает полезным при идентификации вещества, добавляемого последовательно к растворам всех других веществ. Из представленной таблицы видно, что, несмотря на то, что все растворы и осадки, образующиеся при взаимодействиях, бесцветные или белые, каждое вещество характеризуется своим набором числа случаев возникновения того или иного аналитического эффекта. Таким образом, каждое вещество может быть однозначно идентифицировано только за счет

	HCl	NaOH	Pb(NO ₃) ₂	NH ₄ Cl	MgSO ₄	ZnSO ₄	BaCl ₂
HCl	-	-	↓раств. при t°	-	-	-	-
NaOH	-	-	↓раств. в изб.	NH ₃ ↑	↓	↓раств. в изб.	возм. помутн.
Pb(NO ₃) ₂	↓раств. при t°	↓раств. в изб.	-	↓раств. при t°	↓	↓	↓раств. при t°
NH ₄ Cl	-	NH ₃ ↑	↓раств. при t°	-	-	-	-
MgSO ₄	-	↓	↓	-	-	-	↓
ZnSO ₄	-	↓раств. в изб.	↓	-	-	-	↓
BaCl ₂	-	возм. помутн.	↓раств. при t°	-	↓	↓	-
Число случаев							
↓	0	1	2	0	3	2	2
↑	0	1	0	1	0	0	0
↓раств. в изб.	0	2	1	0	0	1	0
↓раств. при t°	1	0	3	1	0	0	1

наблюдения за эффектами при сливании веществ. Это и есть ключ к решению поставленной задачи.

Здесь надо особо отметить тот факт, что некоторые осадки растворяются в избытке реактива. Внимательное наблюдение за тем, что происходит в пробирке при добавлении по каплям какого-либо раствора к другому может помочь заметить такой случай.

Совет: На каждом шаге экспериментальной работы лучше стараться извлечь максимум ценной информации при минимуме осуществляемых операций. Поэтому не следует приливать сразу много раствора реактива – это может не позволить Вам отследить аналитические эффекты, связанные с избытком/недостатком.

Возвращаясь к обсуждаемой задаче, еще раз упомяну, что, в принципе, ее можно решить путем попарного сливания растворов. Но обра-

тим внимание, что нам предложены индикаторы. И это значительно упрощает решение. Ведь, используя универсальную индикаторную бумагу, можно сразу обнаружить HCl и NaOH. Если в пробирке находится кислота, то универсальная индикаторная бумага окрасится в красный цвет, а если щёлочь – то в синий. Теперь, имея эти два реактива, легко распознать остальные вещества.

Совет: Начинать работать лучше всего с тем из реактивов, который дает наибольшее число различных аналитических эффектов (все тот же принцип максимизации получаемой информации при минимальных затратах реактивов и времени).

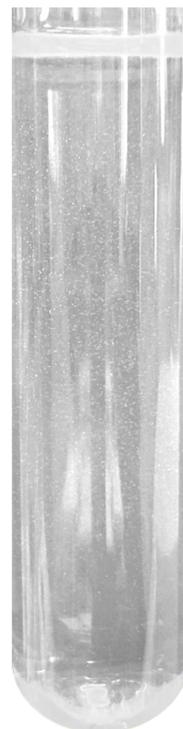
В нашем случае таким реактивом является NaOH. Из таблицы видим, что с помощью NaOH однозначно идентифицируются NH₄Cl и MgSO₄, а также выявляются пробирки, содержащие Pb(NO₃)₂ и ZnSO₄. Последние два вещества несложно распознать с помощью



1.1 раствор соли цинка



1.2 после добавления небольшого количества щелочи



1.3 после добавления избытка щелочи

второго имеющегося у нас реактива – HCl. В оставшейся 7-ой пробирке должен находиться BaCl₂. Это легко подтвердить путем осуществления взаимодействия с любым из сульфатов.

Другой тип задач качественного анализа – это задачи идентификации неизвестного вещества по характерным реакциям образующих его ионов или вещества как целого. Близкий к этому тип задач – идентификация компонентов смесей, например, обнаружение катионов или анионов в растворах смесей солей. Эти задачи, как правило, требуют меньшей степени умения мыслить логически, но, с другой стороны, большего знания фактического материала, имеют более выраженную практическую направленность и привязку к реальным химическим анализам.

Еще один тип задач, которые встречаются, хотя и реже, в рамках экспериментального тура Олимпиады – это задачи синтеза или приготовления растворов с заданными свойствами. В отличие от предыдущих типов, эти задачи требуют не интерпретации наблюдаемых эффектов и получения информации о системе, а, напротив, умения добиться того или иного эффекта/результата в максимальной степени, достичь конкретной цели, пользуясь приведенной в условии информацией. Например, синтезировать то или иное вещество, имея известные реактивы. Задачи этого типа учат анализировать имеющиеся возможности для достижения конкретной цели.

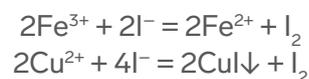
Среди задач количественного химического анализа, традиционными являются задачи на титрование. В основу задачи могут быть положены совершенно разные методы титрования – кислотно-основное, комплексонометрическое, окислительно-восстановительное, осадительное титрование. Задачи этого типа часто четко привязаны к различным используемым в промышленности, медицине, науке и других сферах жизни методикам.

Приведем пример задачи для 11 класса, представленной на заключительном этапе Олимпиады в 2013 г. Смысл ее практической части сводился к необходимости *определить Fe(III) и Cu(II) в смеси методом иодометрического титрования.*

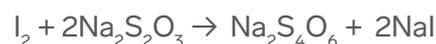
Иодометрическое титрование (иодометрия) представляет собой удобный метод определения различных окислителей. Суть этого метода заключается во взаимодействии определяемого окислителя с иодид-ионами с образованием иода, который затем титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который образует с иодом интенсивно окрашенные в синий цвет комплексы.

Помимо определения содержания Fe(III) и Cu(II) в виде безводных сульфатов, нужно было установить концентрацию Na₂S₂O₃, который использовался в задаче в качестве титранта.

Как правило, подобные задачи сопровождаются детальными методиками титрования (исключение могут составлять простейшие случаи, например кислотно-основное титрование с широко известными индикаторами, такими как метиловый оранжевый, фенолфталеин). В рассматриваемой задаче одна методика позволяла определять сумму Fe(III) и Cu(II). Эти ионы реагируют с иодидами, давая иод:

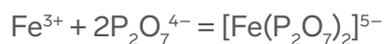


Далее иод титруют тиосульфатом до бледно-желтой окраски раствора, после чего добавляют раствор крахмала, дающий с иодом синее окрашивание, и продолжают титровать до обесцвечивания:



Другая методика позволяла определять Cu(II) в присутствии Fe(III). Такая возможность реа-

лизуеться при добавлении в титруемый раствор пиррофосфата натрия, который взаимодействует с Fe(III) по реакции:



В данном случае Fe(III), в отличие от Cu(II), оказывается неспособным окислять иодид. Таким образом, результаты иодометрического титрования будут отвечать содержанию в образце только Cu(II).



2.1 раствор смеси солей Cu(II) и Fe(III)



2.2 после подкисления и добавления пиррофосфата натрия для связывания Fe(III)



2.3 после добавления KI (выделяется иод и выпадает CuI)



2.4 после отстаивания (виден коричневый раствор иода и белый осадок CuI)



2.5 после частичного оттитрования иода тиосульфатом (до светло-желтой окраски)



2.6 после добавления раствора крахмала)



2.7 после полного оттитрования комплекса иода с крахмалом тиосульфатом

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия обычно устанавливают также иодометрически, когда в роли окислителя вводится устойчивое стехиометрическое вещество, раствор которого можно приготовить с точно известной концентрацией по навеске (первичный стандарт). Чаще всего таким веществом является $K_2Cr_2O_7$. В рассматриваемой задаче введение первичного стандарта не требовалось, так как концентрация тиосульфата могла быть рассчитана из результатов анализа по упомянутым выше методикам.

Для успешного выполнения титрования необходимо как можно точнее следовать рекомендуемой методике. А кроме того, помнить о важных особенностях техники титрования, например тщательно перемешивать титруемый раствор при добавлении титранта, особенно при приближении к конечной точке титрования. Перед работой следует проверить, заполнен ли носик бюретки. Взятие аликвоты с помощью пипетки также требует определенной техники – раствор забирают выше метки пипетки и затем самотеком опускают так, чтобы мениск жидкости «лег» на метку, переносят в колбу для титрования и сливают самотеком, касаясь стенки или дна колбы; оставшийся в носике пипетки раствор не выдувают. Для достижения максимальной точности титрование повторяют несколько раз, так чтобы результаты отличались не более чем на 0,1 мл и эти результаты усредняют.

Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии призван дать возможность школьникам продемонстрировать ясность понимания основных законов химии, умение творчески применять их для решения практических задач, сообразительность, правильные навыки экспериментальной работы. Методическая комиссия Олимпиады выражает надежду, что это поспособствует развитию активного интереса к предмету и желает участникам успехов в постижении химии!

Литература

1. Теренин В.И., Саморукова О.Л., Архангельская О.В., Апяри В.В., Ильин М.А. (под ред. Лунина В.В.) Задачи экспериментального тура Всероссийской олимпиады школьников по химии. М.; Екатеринбург: ООО Универсальная Типография «Альфа Принт», 2019.
2. Лунин В.В., Тюльков И.А., Архангельская О.В. (под ред. Лунина В.В.) Химия. Всероссийские олимпиады. Выпуск 2. (Пять колец). М: Просвещение, 2012.
3. <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/> Доступ на 17.03.2021 г.
4. <http://vserosolymp.rudn.ru/mm/mpp/him.php> Доступ на 17.03.2021 г.



Если в мире не останется химиков, то рано или поздно они вновь появятся, и тогда химия снова начнёт своё развитие, может не с основ, всё же, прогресс давно ушёл вперёд, но с начальных стадий точно.

Дружевецкая Татьяна, Екатеринбург

Если в мире не останется химиков, прогресс застопорится, остановятся различные производства и разработки новых материалов, биохимических веществ, многих лекарств.

Мартюшова Владислава, Новосибирск

B3

Задачи преподавателей

Подбор и редактирование задач:

Дроздов Андрей Анатольевич

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

Ерёмин Вадим Владимирович

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

Задача 1. Лучистая энергия для синтеза

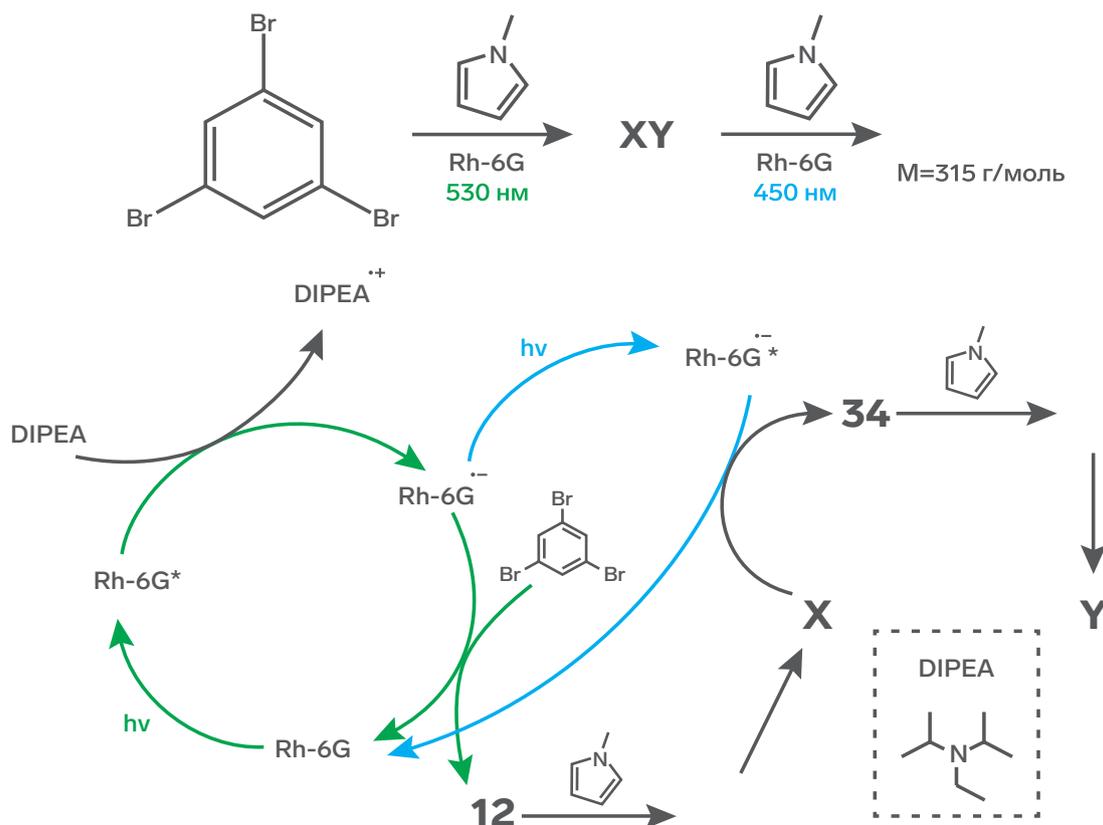
Старых Сергей

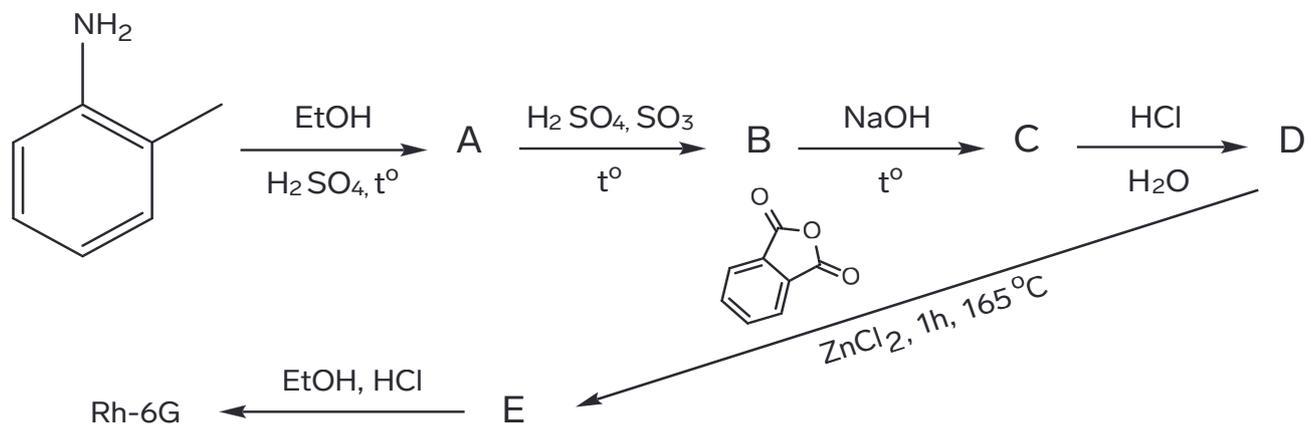
студент 4 курса Химического факультета МГУ

Фотокатализ – это, по определению, "изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты

света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий".

Одним из примеров применения фотокатализа в современной препаративной химии является синтез вещества Y, схема и механизм получения которого приведены ниже:





Сокращение **Rh-6G** в схеме обозначает родамин 6G – краситель семейства родамина с высокой флуоресценцией, в данном случае выполняющий роль фотокатализатора. Схема синтеза родамина 6G приведена выше.

Вопросы:

Приведите структурные формулы веществ X, Y, A-E и Rh-6G.

Дополните механизм синтеза Y, приведя структурные формулы интермедиатов 1-4. В какое вещество превратится DIPEA после реакции?

Задача 2. Неизвестный минерал

Трефилов Вадим студент 3 курса Химического факультета МГУ

Простые вещества X и Y могут взаимодействовать друг с другом, образуя бинарное соединение Z, имеющее кристаллическую решетку типа сфалерита (см. рис. 1). Оно представляет собой черные кристаллы с металлическим блеском и является важнейшим полупроводниковым материалом для изготовления оптоэлектронных приборов.

1. Рассчитайте молярную массу вещества Z, если параметр элементарной ячейки

$a = 0,5653 \text{ нм}$, а его плотность равна $5,32 \text{ г/см}^3$.

Элемент X используется не только в полупроводниках. Его соединения можно встретить в легированных сплавах, идущих на изготовление дроби, а также в медицине и живописи. Сульфидный минерал A (массовая доля серы

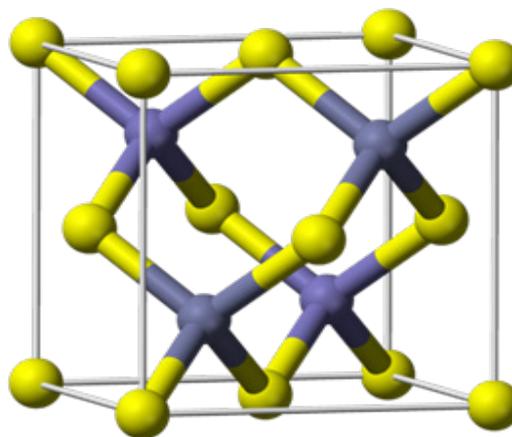


Рисунок 1. Кристаллическая решетка соединения Z. Обратите внимание, что синие атомы расположены внутри ячейки

равна 29,9%) ярко-красного цвета является источником для получения простого вещества X в чистом виде. Минерал сначала обжигают с образованием белого вещества B (реакция 1), а затем B восстанавливают углем до X (реакция 2).

С кислотами-неокислителями X не взаимодействует, в то время как в расплаве NaOH X раство-

ряется с образованием соединения **C** (реакция 3). **C** является восстановителем, а реакция его взаимодействия с I₂ лежит в основе иодометрического определения соединений элемента **X** (реакция 4).

2. Определите элемент X. Напишите уравнения реакций 1-4.

3. Определите элемент Y. Напишите уравнение реакции вещества Z с HCl.

К концу XX века стало понятно, что химия элемента **X** намного разнообразней, чем можно было себе представить. Так, группой ученых из Нидерландов было синтезировано и описано вещество **D** (49,3% **X** по массе), обладающее высокой симметрией. Молекула **D** содержит 6 связей **X-X** и несколько бензольных колец в качестве органических лигандов. При взаимодействии **D** с димером цикло-

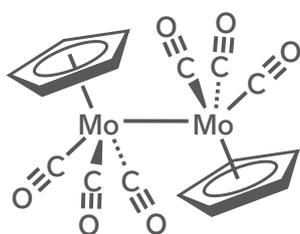


Рисунок 2.

Структурная формула
[CrMo(CO)₃]₂ (Cr = C₅H₅)

пентадиенилтрикарбонила молибдена ([CrMo(CO)₃]₂, см. рис. 2) образуется вещество **E** (массовые доли Mo и элемента **X** равны 32,9% и 26,7% соответственно). Известно, что основой молекулы **E** является тетраэдр, а количество связей **Mo-Mo** в **E** и [CrMo(CO)₃]₂ одинаковое. При кипячении **E** в толуоле в течение нескольких дней образуется небольшое количество вещества **F** (53,8% **X** по массе), молекула которого содержит 3 пятичленных кольца и имеет трехслойную сэндвичевую структуру.

Определите структуры веществ **D – F**.

Задача 3. Химический алфавит

Чернов Никита победитель Международной Химической олимпиады, студент МФТИ

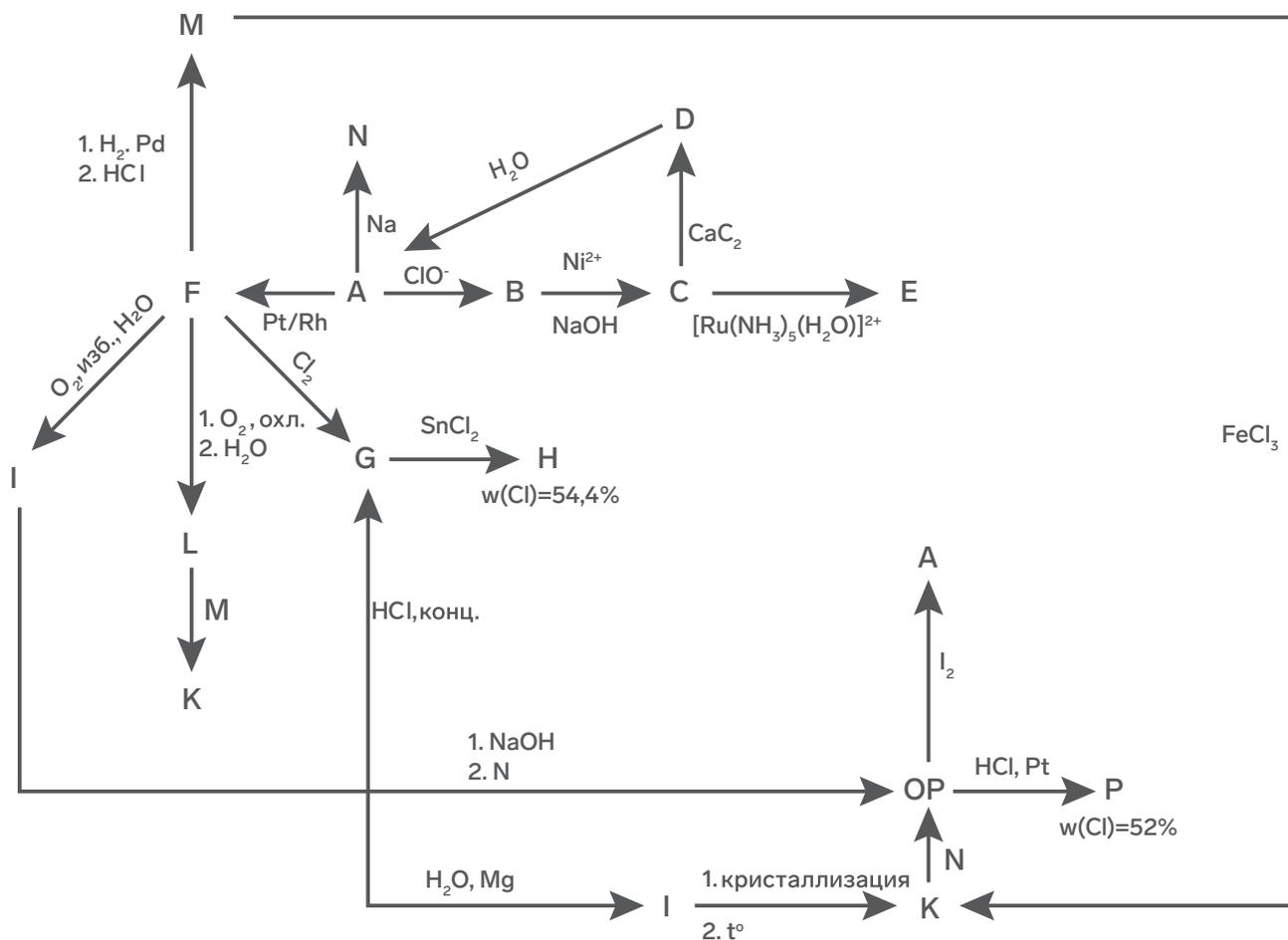
У элемента **X** – крайне интересная и разнообраз-

ная химия, в его соединениях представлено множество степеней окисления, и зачастую многие из них получают путём сопропорционирования.

Газ **A** является одним из наиболее многоатомных продуктов химического синтеза. Действием раствора гипохлорита натрия или перекиси водорода в ацетоне его можно перевести в родственное соединение **B**, способное прореагировать с солью никеля в щелочной среде с образованием газа **C**. Этот газ химически очень инертен, однако всё же способен прореагировать с некоторыми веществами. Так, при сильном нагревании с CaC₂ он даёт вещество **D** (оно гидролизуется с образованием **A**), а при пропускании через раствор комплекса [Ru(NH₃)₅(H₂O)]²⁺ – ион **E**.

A также реагирует с металлическим натрием (лучше в присутствии катализаторов, например Fe³⁺) с образованием **N** и способен к каталитическому окислению с образованием газа **F**. Последний довольно химически активен: он восстанавливается водородом на платине до соединения, обладающего основными свойствами и при подкислении соляной кислотой дающего **M**; окисляется хлором до **G** (**G** способен присоединять кислоты Льюиса; так, с хлоридом олова(IV) он даёт **H**, содержащий 54,4% хлора по массе); окисляется избытком кислорода в присутствии воды до **I**, а при недостатке кислорода до **L** (которое с **M** даёт **K**).

I при реакции с концентрированной соляной кислотой образует **G**; при восстановлении магнием в воде в присутствии кислорода даёт взрывоопасную соль **J**. При аккуратном нагревании она даёт газ **K** (который также получается при окислении **M**, например, хлоридом железа(III)), сопропорционирующий с **N** с образованием вещества **O** (оно же образуется при реакции **I** сначала со щёлочью, а потом с **N**). **O** проявляет окислительные свойства; так, с иодом он даёт **A**.



Дополнительно известно, что все обозначенные буквами соединения содержат элемент X. Схема превращений изображена выше.

1. Расшифруйте все неизвестные вещества, напишите все упомянутые в тексте реакции.

2. Каково строение аниона, входящего в состав O? Изобразите его строение, воспользовавшись методом Гиллеспи.

3. Смесь вещества O с соляной кислотой похожа на очень известную смесь, растворяющую платину. Предположите, как данная смесь может реагировать с платиной.

4. Какое вещество обладает более выраженными окислительными свойствами в разбавленных растворах – I или L? Почему? Как можно обнаружить L в растворах?

Задачи победителей конкурса

Подбор и
редактирование
задач:

Курамшин Булат Камилевич

победитель Международной Химической олимпиады, педагог дополнительного образования Лицея №131 г. Казани

Чернов Никита Олегович

победитель Международной Химической олимпиады, студент МФТИ

Задача 1. Химический зоопарк

Корнякова
Ксения,
9 класс

Простое вещество X_1 , образованное элементом X , внешне мало похоже на металл – это серо-черное кристаллическое вещество. Его используют для синтеза полупроводниковых материалов, добавляют в некоторые сплавы для изменения их окраски. При добавлении к X_1 горячей концентрированной азотной кислоты образуется трехосновная кислота X_2 (*реакция 1*), при дегидратации которой образуется вещество X_3 , содержащее 65.22 % X по массе (*реакция 2*).

Простое вещество X_1 получают восстановлением углеродом вещества X_4 (*реакция 3*). Также X_1 может быть получено при разложении токсичного бесцветного газа X_5 (*реакция 4*). Одним из возможных способов получения газа X_5 является взаимодействие вещества X_4 с цинком и серной кислотой (*реакция 5*). Выделяющийся газ обладает неприятным запахом из-за примесей X_7 , содержащего одну связь $X-X$. При взаимодействии газа X_5 с кислородом, образуется вещество X_4 (*реакция 6*). Вещество X_6 ($\omega(X) = 59.53\%$), ангидридом которого является X_4 , можно получить взаимодействием X_5 с нитратом серебра в водном растворе (*реакция 7*). X_4 получают при прокаливании золотисто-желтых кристаллов вещества X_8 , встречающихся в природе в виде минерала, в кислороде при 500°C (*реакция 8*). А при сплавлении стехиометрических количеств вещества X_4 с хлоридом элемента X получается коричневая вязкая масса вещества X_9 , в котором массовая доля хлора равна 28.06 % (*реакция 9*).

1. Определите элемент X и напишите вещества X_1 - X_9 . Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения *реакций 1-9*.
3. Назовите три аллотропные модификации простого вещества X_1 .

Задача 2. Химические растения

**Урсова
Светлана,**
10 класс

Первое упоминание о «минеральной растительности» было сделано в 1684 году немецким химиком Глаубером, который получил «железное дерево». Впоследствии «химические растения» получали многие исследователи, которых привлекало их сходство по форме с живыми организмами.

Вот и Чебурашка с крокодилом Геной, однажды собравшись вечером вместе, решили провести такой химический опыт. В качестве раствора они взяли бесцветный вязкий раствор вещества **А** с $\omega(\text{O}) = 39.3\%$. В качестве затравки, Гена взял кристаллогидрат **Б** ($\omega(\text{O}) = 57.6\%$), провёл *реакцию 1* и через 10 минут получил красивый побег голубого цвета. Чебурашка же взял кристаллогидрат **В** ($\omega(\text{O}) = 35.5\%$), у него тоже через определённое время получилось «химическое растение» (*реакция 2*), но красно-коричневого цвета.



Результат
реакции 1



Результат
реакции 2

1. Определите зашифрованные вещества **А**, **Б** и **В**, учитывая тот факт, что соли **Б** и **В** – кристаллогидраты.
2. Приведите тривиальные названия соединений **А** и **Б**.
3. Напишите уравнения описанных реакций.

Задача 3. Загадочная краска

**Тягусова
Ксения,
9 класс**

В Государственный музей Амстердама привезли картину Рембрандта «Ночной дозор», однако работники музея вскоре заметили, что картина сильно потемнела. Для выяснения причин изменения цвета картины реставратору был отправлен тонкий срез с картины. Для химического анализа живописного слоя краски реставратор прокалил образец, содержащий вещество **А**, в потоке воздуха, при этом осталось твердое вещество **Б** (массовая доля одного из элементов равна 92.83 %) и образовался газ **В**. При дальнейшем нагревании твердого остатка **Б** образуется вещество **Г**, которое используется в изготовлении красок и в стекловарении. Затем он прилил к веществу **Г** горячий раствор **У**, наблюдалось выделение фиолетовых паров простого вещества **Х** и образование очень слабо окрашенного раствора, из которого при охлаждении выпадают кристаллы **Д** желтого цвета.



1. Определите вещества **А-Д** и **Х, У**, приведите соответствующие реакции.
2. Почему картина потемнела? Какие краски использовал Рембрандт?
3. Каким способом можно вернуть картине изначальный цвет?

Что бы я сказала человеку, который убеждён в том, что химия — это скучно? Скорее всего я бы не стала пересказывать ему самые сложные разделы химии, дабы заинтриговать, а просто провела бы параллели с другими науками и даже творчеством. Ведь синтез новых веществ всегда является отчасти творческим процессом. Что же может быть интереснее?

Стожарова Марина, Самара

Химия — это красочная наука, а без химии мир станет серым и скучным.

Шилин Алексей, Чувашская республика

ca

Химия мышьяка

Колмаков Илья Геннадиевич

студент Химического факультета МГУ,
преподаватель VIII образовательной программы

Мышьяк известен человеку издревле, его сульфиды, As_2S_3 - аурипигмент и As_4S_4 – реальгар были известны еще римлянам и грекам. Мышьаком долгое время считали As_2O_3 – именно оксид мышьяка (III) обычно использовался в качестве яда, однако, как самостоятельный химический элемент мышьяк выделен относительно недавно – в 1789 году А. Лавуазье.



Сульфиды мышьяка: As_2S_3 – аурипигмент - желтый
и As_4S_4 – реальгар - красный

В природе мышьяк довольно распространён: по нахождению в земной коре он располагается между оловом и бором ($1,7 \cdot 10^{-4}$ % по массе). В небольших количествах он встречается во многих сульфидных рудах, например, в $FeAsS$ – мышьяковистом колчедане, главном промышленном источнике мышьяка. В самородном виде мышьяк встречается в форме почковидных масс; встречается также в виде кислородного соединения – белого мышьяка As_2O_3 .

Простое вещество мышьяк существует в четырех аллотропных модификациях – металлической, серой, желтой и коричневой. Серая модификация внешне мало похожа на металл – это серо-черное кристаллическое вещество, напоминающее «плохой» чугун. Желтая модификация мышьяка, внешне не похожая на металл, способна переходить в серый мышьяк под действием света. Подобно фосфору, устойчивая молекула мышьяка содержит четыре атома. Мышьяк занимает промежуточное положение в 15 группе, находясь между типичными неметаллами – азотом и фосфором, и металлами – сурьмой и висмутом.

Мышьяк не растворим в воде, сухие фтор, хлор и бром образуют соединения трехвалентного мышьяка. Мышьяк растворяется только в окисляющих кислотах, например, $As + 5HNO_{3(конц.)} = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$. Неокисляющие кислоты с мышьяком не реагируют.

Важнейшим соединением мышьяка является оксид мышьяка (III), или белый мышьяк As_2O_3 – вещество белого цвета, плохо растворимое в воде, хорошо – в органических растворителях.

Металлический мышьяк в вакуумированной ампуле, очищенный от налета оксида нагреванием



Оксид As_2O_3 образуется при сгорании мышьяка и многих его соединений на воздухе. Пары As_2O_3 имеют состав As_4O_6 , который сохраняется до $800^\circ C$.

As_2O_3 чрезвычайно ядовит и раньше часто использовался как яд. Именно яд As_2O_3 в нехимической литературе назывался мышьяком. Противоядием в случае отравления As_2O_3 или солями мышьяковистой кислоты служит суспензия MgO или $Fe(OH)_3$.

Удивительно, но белый мышьяк долгое время использовался (и до сих пор иногда используется!) в стоматологии при сильных воспалениях зубного нерва. Белый мышьяк в смеси с анестетиками, антисептиками и вяжущими агентами помещался на зубной нерв и закрывался временной пломбой. Через несколько дней вещество удалялось из зуба. От попадания As_2O_3 в организм спасал вяжущий агент и временная пломба.



Мышьяк, покрытый оксидной пленкой As_2O_3



Кристаллы As_2O_3 под увеличением



Виртуальный практикум

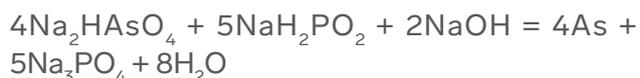
Соединения мышьяка даже в минимальных дозах очень ядовиты!

При работе в лаборатории необходимо все опыты проводить под тягой. Остатки растворов сливать в специальные банки и сдавать лаборанту. По окончании работы тщательно вымыть посуду, в которой производились опыты. Руки вымыть с мылом.

Арсенат натрия, использующийся в опытах

Опыт 1. Получение мышьяка

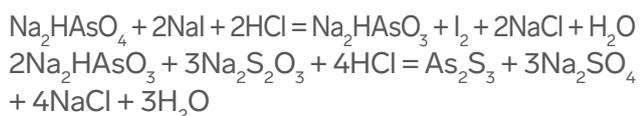
К раствору Na_2HAsO_4 по каплям добавьте NaH_2PO_2 . Реакция пойдёт только при нагревании. Раствор буреет, а затем и чернеет, образуется металлический мышьяк. (рис. 1). Реакция весьма чувствительна.



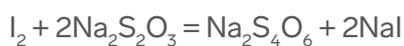
Если же пытаться восстановить мышьяк с помощью HCl (конц.), то реакция протекать не будет даже при нагревании.

Опыт 2. Получение сульфида мышьяка (III)

К подкисленному HCl раствору Na₂HAsO₄ по каплям добавьте NaI до появления бурой взвеси иода. Арсенат натрия при этом восстанавливается до арсенита натрия. Затем добавьте Na₂S₂O₃ до растворения иода и выпадения ярко-желтого осадка As₂S₃. В ходе реакции также возможно выпадение серы.



Растворение иода происходит благодаря промежуточному образованию тетратионат-иона.



Полностью сульфид мышьяка (III) выпадет не сразу, а в течение получаса. (рис. 2,3)



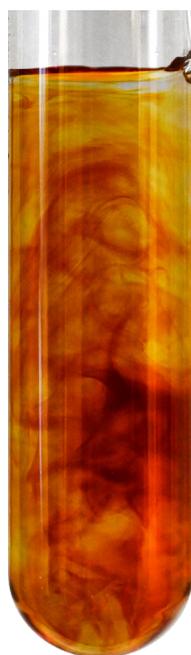
Рис. 3. Сульфид мышьяка As₂S₃



Рис. 1. Коллоид мышьяка



Рис. 2. Постепенное превращение арсената в арсенит, обесцвечивание иода тиосульфатом и выпадение сульфида мышьяка (III)

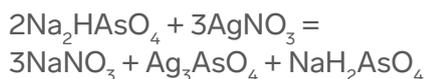


Опыт 3. Получение арсената серебра

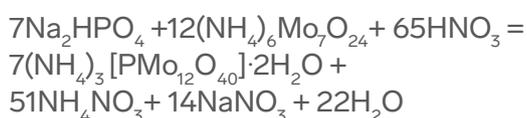
Сначала проведем тривиальную реакцию. К раствору Na_2HPO_4 добавьте пару капель AgNO_3 до выпадения желтого осадка ортофосфата серебра (брать средний фосфат нельзя из-за вероятного протекания гидролиза и образования бурого осадка Ag_2O).



Проведем аналогичную реакцию для мышьяка. Добавьте к раствору Na_2HAsO_4 несколько капель AgNO_3 . В ходе данной реакции образуется осадок шоколадно-бурого цвета – арсенат серебра.

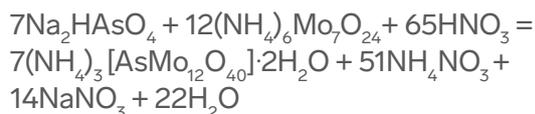


Аналогично предыдущему опыту проведем сначала реакцию взаимодействия молибденовой жидкости с гидрофосфатом натрия. При добавлении к $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{HNO}_3\}$ пары капель Na_2HPO_4 образуется ярко-желтая взвесь фосфолибдата аммония.

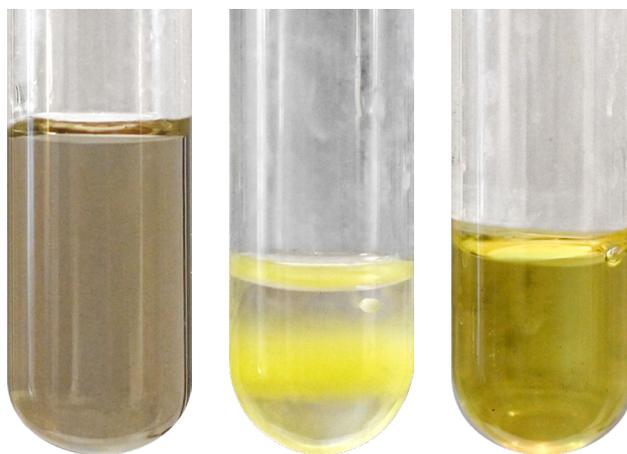


Фосфат и арсенат серебра

Для получения арсеномолибдата аммония прибавьте к $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{HNO}_3\}$ несколько капель Na_2HAsO_4 .



Образуется, причем менее быстро, чем с фосфором, буро-желтый раствор арсеномолибдата аммония. Реакция лучше протекает при нагревании. Сравните полученные гетерополисоєдинения.

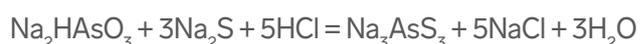


Тиоарсенит натрия

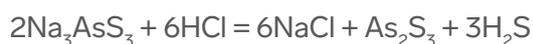
Фосфолибдат и арсенолибдат аммония

Опыт 5. Получение тиосолей мышьяка.

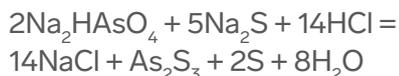
Добавьте к слабopодкисленному раствору Na_2HAsO_3 несколько капель Na_2S .



Тиоарсенит натрия имеет слабозаметный серо-бронзовый цвет. При действии на раствор избытком HCl выпадает ярко-желтый осадок сульфида мышьяка (3).



Аналогичный опыт проведите и с арсенатом натрия. Добавьте к слабopодкисленному раствору Na_2HAsO_4 несколько капель Na_2S до образования желтовато-белого осадка, состоящего, вероятно, из As_2S_3 и S (существование As_2S_5 спорно).



Опыт 6. Взаимодействие мышьяка с азотной кислотой.

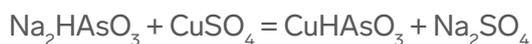
Мышьяк взаимодействует только с HNO_3 (конц.) при нагревании. Если прекратить нагревать смесь, реакция остановится.



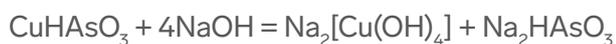
Постепенное образование As_2S_3

Опыт 7. Получение зелени Шееле.

К Na_2HAsO_3 добавьте несколько капель CuSO_4 до образования зеленого осадка – соли Шееле.



Добавьте к полученному раствору избыток щелочи. Образуется голубо-синий раствор тетрагидрокупрата натрия.



При малейшем нагревании смеси происходит восстановление $\text{Cu}(\text{II})$, образуется морковно-оранжевая взвесь оксида меди (I).

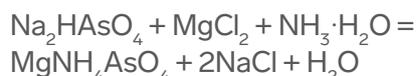


Взаимодействие мышьяка с концентрированной азотной кислотой

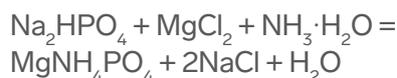


Опыт 8. Получение кристаллов магнийаммонийарсената.

К Na_2HAsO_4 по каплям добавьте MgCl_2 и прилейте $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до образования белого кристаллического осадка. Дайте ему отстояться и рассмотрите кристаллы под микроскопом.



Проведите аналогичный опыт с Na_2HPO_4 и сравните полученные вещества.



Получение зелени Шееле и растворение арсенита меди в избытке щелочи

Образование взвеси оксида меди (I)

C2

Органические соединения мышьяка

Кобелев Андрей Дмитриевич

студент 3 курса Химического факультета МГУ,
серебряный призер Международной химической олимпиады

Умение создавать химические связи – это фундамент власти человека в микромире, которым человечество только учится управлять. Химическая наука позволяет надежно манипулировать достаточно чистыми соединениями в достаточно простых системах. Например, после каталитического риформинга бензиновой фракции нефти мы можем получить смесь бензола, толуола и ксилола. Далее, разделив её, из бензола мы можем сделать кумол, а потом – фенол. Из орто-ксилола можно получить фталевый ангидрид. В концентрированной серной кислоте и в присутствии хлорида цинка из фталевого ангидрида и фенола можно получить фенолфталеин (Рис. 1).

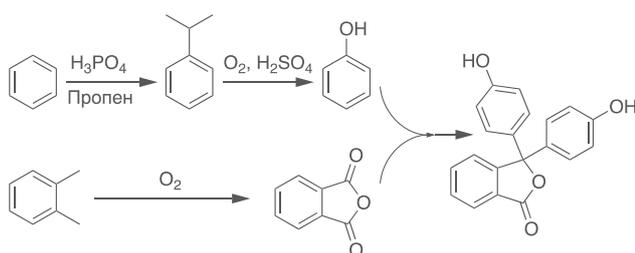


Рис. 1. Схема синтеза фенолфталеина

Однако, если мы проделаем те же манипуляции с чистой нефтью, то из-за побочных реакций мы получим неизвестную смесь. Но теоретически возможно создать такую машину, которая справится с задачей синтеза фенолфталеина из чистой нефти. Ведь смогли получиться случайно машины, в которых пространственные, термодинамические и кинетические параметры настроены так, что они могут перерабатывать углекислый газ и воду в целлюлозу. А ведь они даже не используют в полной мере все химические элементы!

И иногда бывает, что химия элемента изучена вдоль и поперек, однако, сегодня его применение крайне ограничено. Человек не использует её, потому что у нее нет ярких свойств, а биосистемы эволюционировали так, что элемент для них губителен. Ярчайший пример такого расклада событий – это органические соединения мышьяка, химию которых мы сейчас рассмотрим.

Первое арсенорганическое соединение – какодил $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ – было получено французским химиком Каде де Гассикуром в 1757 году сплавлением оксида мышьяка с ацетатом калия. Разумеется, он мог охарактеризовать это соединение только качественно как красную легковоспламеняющуюся жидкость с запахом чеснока. Количественный состав какодила установил Бунзен в 1840-х годах [1]. Также Бунзен доказал, что выделенная Каде жидкость наполовину состояла из оксида какодила $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Оксид может быть получен при окислении какодила кислородом воздуха. Дальнейшее окисление приводит к образованию какодиловой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$. Всё семейство соединений обладает высокой токсичностью, из-за чего известны попытки его применения в качестве химического оружия и гербицидов. Но эти методы не нашли популярности из-за высокой опасности для применяющего.

В 20 веке развивались уже препаративные (позволяющие получить нужное вещество с большим выходом) методы синтеза арсенорганических соединений. Один из надежных способов создания связи C-As – это нуклеофильное замещение при атоме мышьяка. Таким

образом из галогенидов мышьяка и нуклеофильных реагентов можно создавать тризамещенные арсаны (Рис 2) и гетероароматические арсолы [2]. При использовании азотных нуклеофилов достаточно легко образуется связь As-N (5). Интересным является тот факт, что в незамещённых трис(циклопентадиенил)-арсанах Cp связан с мышьяком по η^1 -типу (2). Замещённые же циклопентадиенильные лиганды координированы по η^5 -типу (5) [3].

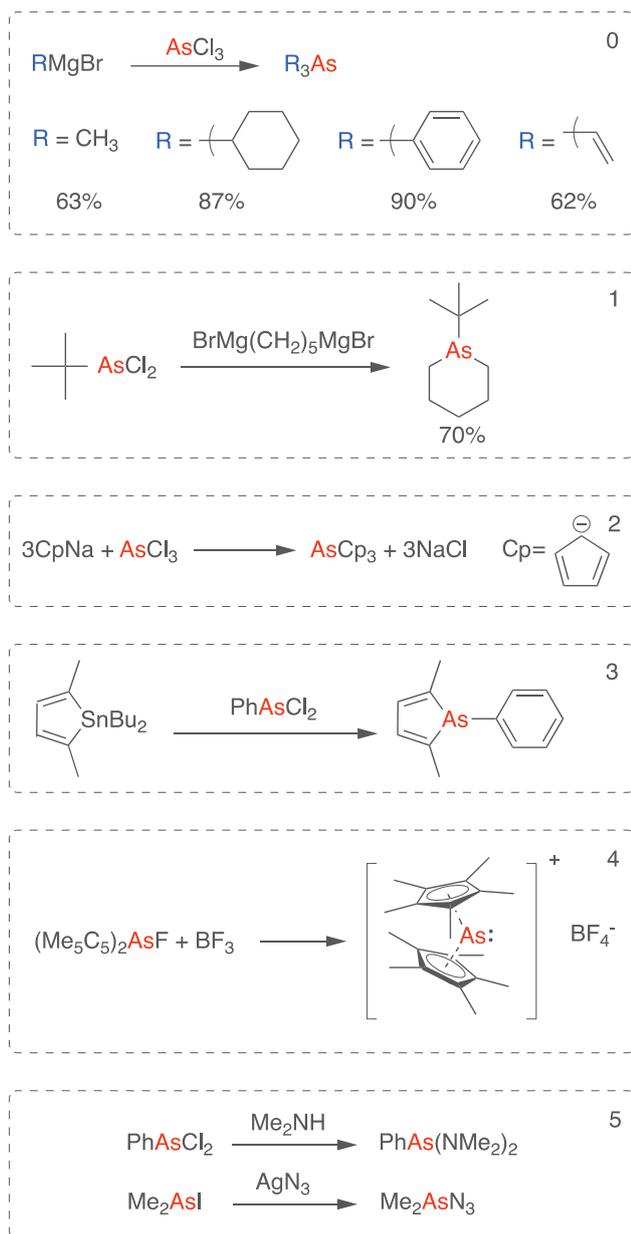


Рис. 2. Мышьяк как электрофил

В качестве нуклеофилов можно использовать арсениды металлов, триметилсилильные производные и гидриды мышьяка. Такие соединения могут нуклеофильно замещать галогениды и тозилаты (6, 7). Также возможно нуклеофильное присоединение к карбонильным фрагментам (9, 10). Возможно ароматическое нуклеофильное замещение в солях диазония (11) [2].

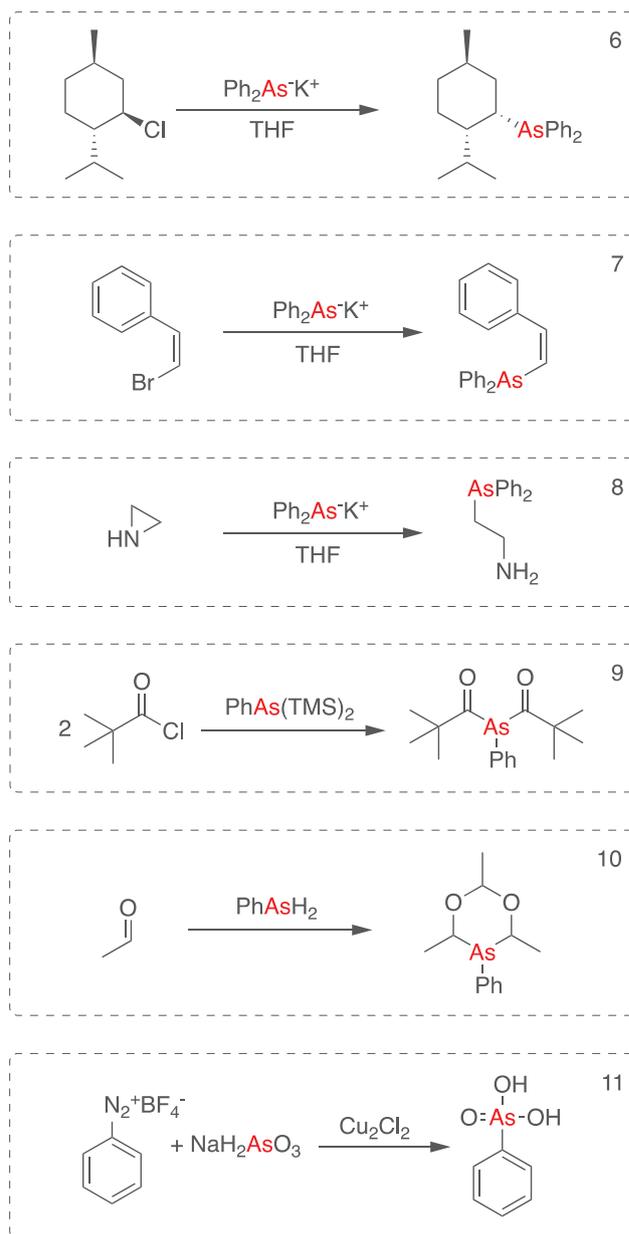


Рис. 3. Мышьяк как нуклеофил [2]

Радикальным иницированием арсанов в присутствии тройных связей возможно получать гетероциклические соединения, содержащие несколько элементов (12, 13). Разработка методов кросс-сочетания на никелевых и палладиевых комплексах позволила получать ариларсаны с различными заместителями в ароматическом кольце (15,16), иногда используемые в качестве лигандов в катализе переходными металлами. Хиральные металлорганические катализаторы

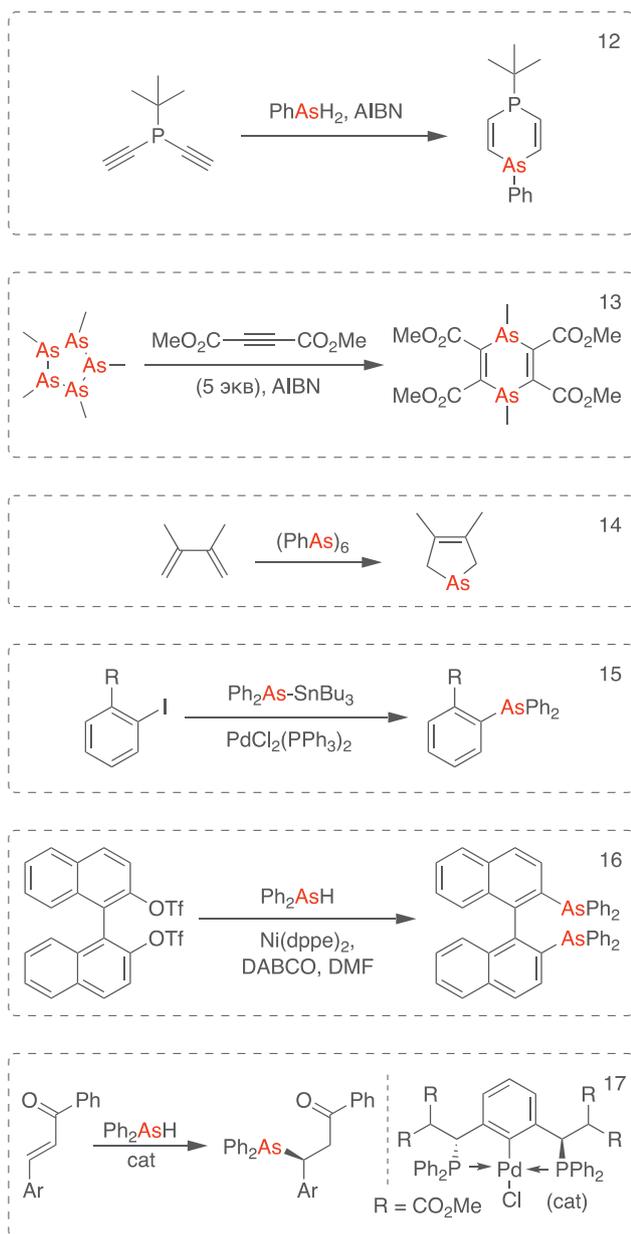


Рис. 4. Примеры присоединения к кратным связям (12, 13, 14, 17) и кросс-сочетаний (15,16) [4] с помощью нуклеофильного замещения галогенидов

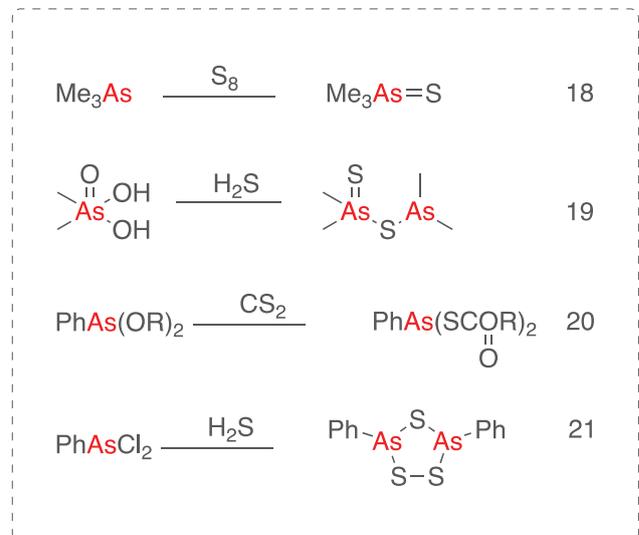


Рис. 5. Синтез сульфидов [3]

позволяют присоединять арсаны к двойным связям с большой стереоселективностью [4].

Стоит отметить сродство мышьяка к сере: реакции арсанов с элементарной серой дают соответственные сульфиды. Обработка арсенидов сероводородом приводит к их частичному восстановлению и замене кислорода на серу (Рис 5) [2].

Интересная задача – это создание кратных связей. Нестабильные соединения с двойной связью C-As удается стабилизировать стерически или созданием сопряженной системы после элиминирования соляной кислоты в присутствии основания [4]. Стерически нагруженные арсаалкины могут быть получены элиминированием силоксана [3] (Рис 6).

За 200 лет осмысленного изучения этого направления человечество в полной мере овладело искусством создания одинарных, двойных и тройных C-As связей. Мы умеем создавать гетероароматические и металлоорганические соединения, содержащие мышьяк. Однако, из-за неконтролируемых процессов, протекающих с участием мышьяка в биосистемах, сейчас использование этого химического арсенала ограничено наукой [6] и небольшим перечнем лекарств [7] (Рис 7). И следующее поколение химиков может эти границы расширить.

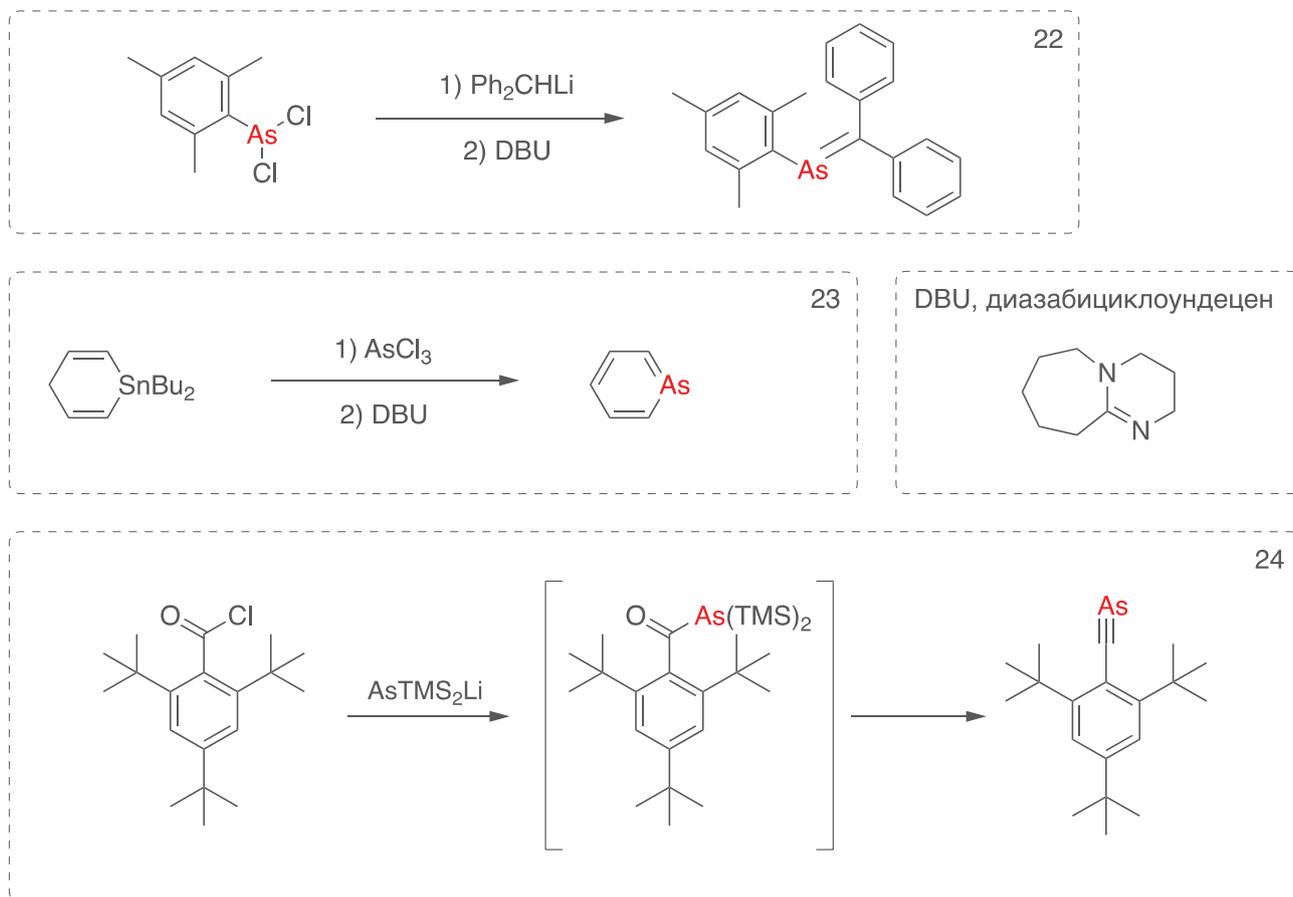


Рис. 6. Создание кратных связей C-As [3, 5]

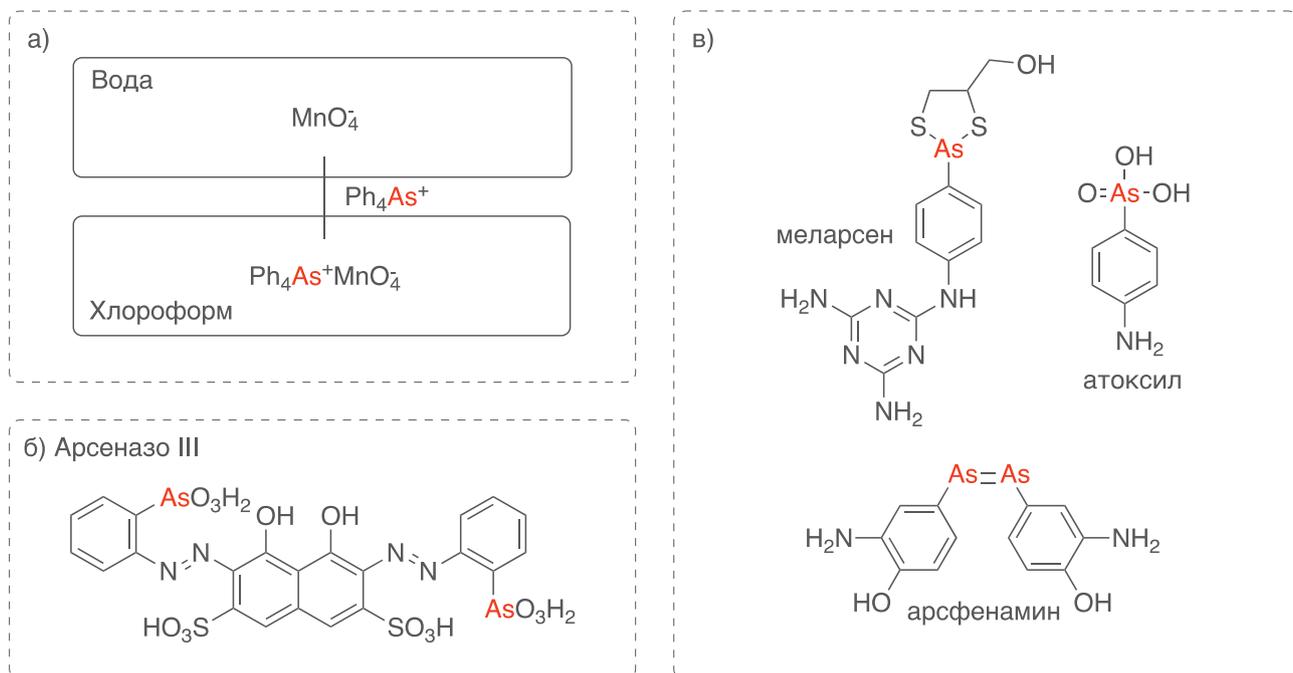
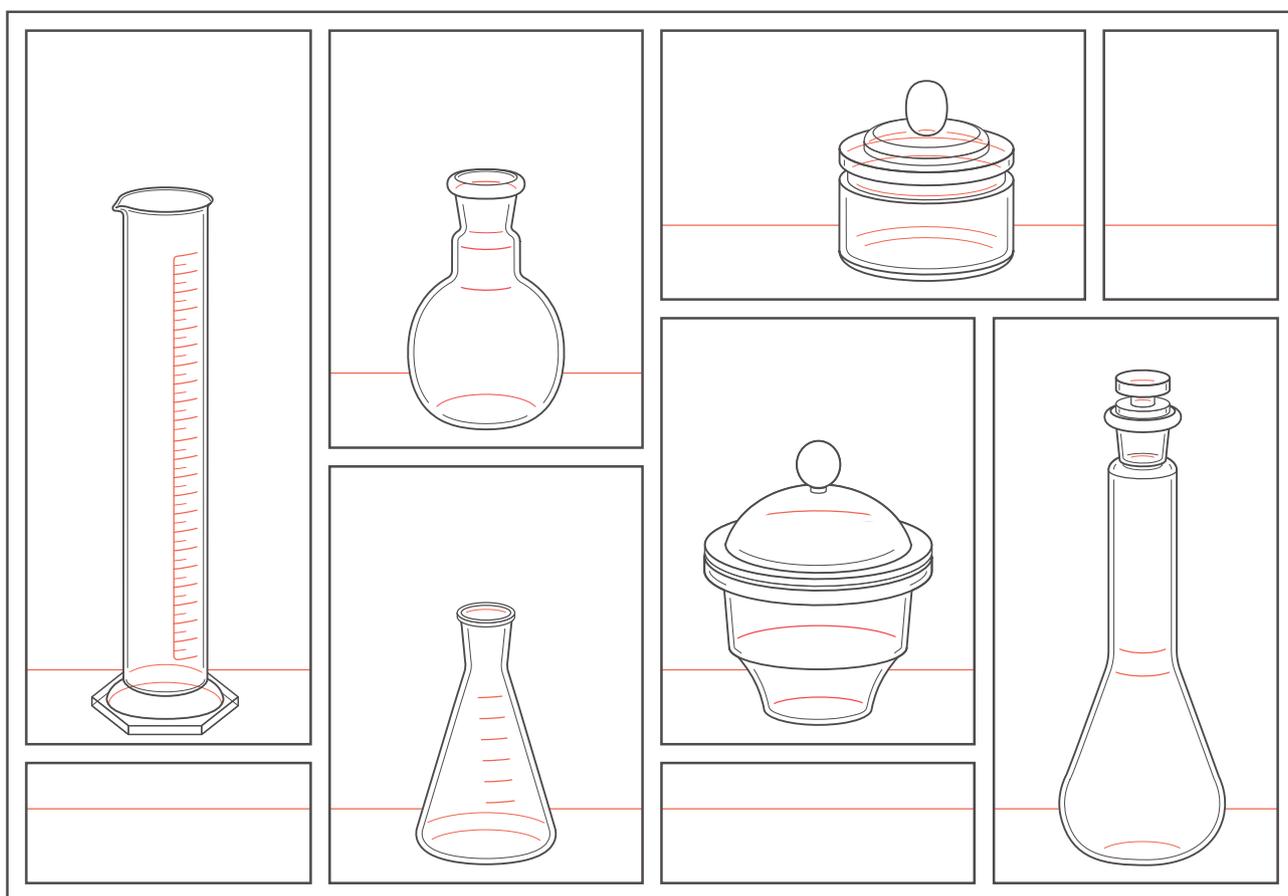


Рис. 7. а) Экстракция перманганат-иона солями тетрафениларсония [6] б) Арсеназо III – реагент для фотометрического определения Zr и Ti [6] в) некоторые фармпрепараты [7]

Источники:

- (1) Seyferth, D. Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl. *Society* 2001, III (2), 1488–1498.
- (2) Patai Saul (ed.). *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*; 1994.
- (3) Эльшенбройх, К. *Металлоорганическая Химия*. 2-е издание; 2014.
- (4) Tay, W. S.; Pullarkat, S. A. C–As Bond Formation Reactions for the Preparation of Organoarsenic(III) Compounds. *Chem. - An Asian J.* 2020, 15 (16), 2428–2436. <https://doi.org/10.1002/asia.202000606>.
- (5) Klebach, T. C.; van Dongen, H.; Bickelhaupt, F. Mesityl(Diphenylmethylene)Arsane. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 1979, 18 (5), 395–396. <https://doi.org/10.1002/anie.197903951>.
- (6) Золотов, Ю. А. *Основы Аналитической Химии*, 5-е изд.; "Академия," И. центр; 2012.
- (7) Gibaud, S.; Jaouen, G. Arsenic-Based Drugs: From Fowler's Solution to Modern Anticancer Chemotherapy. *Top. Organomet. Chem.* 2010, 32, 1–20. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13185-1_1.



ות

О надглазурном декорировании фарфора

Семёнова Елизавета Дмитриевна

художник-керамист, член Московского Союза Художников,
учебный мастер кафедры керамики МГХПА им. С. Г. Строганова

Важной частью отлаженного функционирования образовательного процесса в Сириусе является питание детей и преподавателей в столовой. И, наверное, редкий посетитель «Созвездия» задумывается о предоставляемой посуде, а ведь она сделана на большом производстве из высококачественного твердого фарфора и покрыта пищевой бесцветной глазурью.

Твердый фарфор был изобретен в Российской Империи выходцем из Суздаля Дмитрием Ивановичем Виноградовым в 1746 году по поручению высшего руководства государства. К середине XVIII века обозначилась необходимость производить отечественные фарфоровые изделия такие же, как европейские, и даже лучше. А в Европе фарфор был изобретен по такому же намерению, организовать собственное производство изделий такого же высокого качества как в Китае. До начала XVIII века фарфоровые изделия производились только в Китае и Японии и рецепт фарфоровой массы был неизвестен. По легенде в XIII веке фарфор был привезен Марко Поло, с тех пор европейцы стали привозить белоснежную, хрупкую, но в тоже время прочную посуду и скульптуры из Поднебесной, но это стоило огромных денег, буквально «на вес золота», поэтому миссия по изобретению рецепта захватила умы лучших ученых на долгие столетия. И в итоге немецкому алхимику Иоганну Фридриху Бёттгеру (Johann Friedrich Böttger) удалось найти уникальный рецепт на базе лаборатории, организованной ученым минералогом Эренфридом фон Чирнхаузом (Ehrenfried Walther von Tschirnhaus). Это произошло в 1709, через год, в 1710 году в Аль-

брехтсбурге открылась фарфоровая мануфактура Мейсен. В 1705 году ученые Бёттгер и фон Чирнхауз разработали рецептуру rothes Porcelain — красного или яшмового фарфора. Это была непрозрачная, но твердая и непористая керамика, звенящая при постукивании после обжига и выдерживающая высокие температуры.

Для получения яшмового фарфора использовалась красная глина с высоким содержанием оксидов железа. Стоит заметить, что производимые бархатистого шоколадного цвета изделия были по-своему прекрасны, напоминали китайскую исинскую керамику, именуемую так по названию



И. Бёттгер. Кофейник. Мейсен. 1710-1713 гг.

глин, добываемых в районе города Исин, и местного керамического промысла.

Эксперименты с разными глинами, рецептура и соотношение компонентов для получения белоснежных изделий изучались и разрабатывались на протяжении нескольких лет. Белый цвет требовался ввиду вкусовых предпочтений европейцев, ориентировавшихся на слова китайских мастеров: посуда из фарфора должна быть «как зеркало блестящая, как бумага тонкая, как гонг звонкая, сияющая как озеро в солнечную погоду». Существенный прогресс, обрекающий исследования на успех, обозначился, когда были установлены три важнейших для производства фарфора минерала: каолин из района Шнеберга и Ауэ (это месторождение в Германии до сих пор ценят и используют для добычи каолина до сих пор), полевой шпат и глинозём, а также определены оптимальные состав исходных смесей и условия обжига. В лабораторном журнале Бёттгера за 15 января 1708 года отмечено, что после двенадцатичасового обжига получены белые полупрозрачные неглазурованные пластины — фарфоровый бисквит. Время рождения европейского твёрдого фарфора известно с точностью до часа!

Уже в 1715 году в Мейсене стали производить глазурованные изделия, полюбившееся искушенной публике, полюбившей его как «Белое золото Саксонии». С тех пор и по сей день продолжается славное шествие мейсенского фарфора по планете. Сначала роспись изделий применялась в качестве копийной практики японских и китайских узоров, для чего в течении 7 лет с 1710 по 1717 гг. шла разработка синей кобальтовой подглазурной краски и только к концу 1730х годов кобальтовая роспись стала применяться серийно, а европейские узоры и цветы появились только к середине 40х годов XVIII века. Подглазурное декорирование имеет ряд особенностей, например, нечеткий контур рисунка и ограниченную палитру.

Первое и очень важное достижение в области надглазурного декорирования принадлежит Бёттгеру. Он создал пурпурную, люстровую кра-

ску, «Бёттгеровский люстр». Для получения краски ученый растворял золото в царской водке, а затем вводил в полученный раствор поташ до



Ок. 1735 г. Блюдо в стиле имари, декорированное полихромной надглазурной и подглазурной кобальтовой росписью

выпадения осадка, содержащего драгоценный металл, затем к высушенному осадку добавлял флюс (измельченное легкоплавкое стекло) и полученный пигмент замешивали для художественных работ на водной среде или терпентиновом (скипидарном) масле. А к 1720 году удалось наладить изготовление других надглазурных красок благодаря разработкам молодого алхимика Иоганна Грегориуса Хёролдта (Johann Gregorius Höroldt). На самом деле, он выдал за свое изобретение подсмотренную технологию надглазурной живописи на венской мануфактуре. К началу XVIII века в Европе работали и конкурировали между собой несколько фарфоровых мануфактур, рецепт фарфора перестал быть непостижимой тайной. Для Мейсена поступление в штат предприятия И. Г. Хёролдта стало стратегическим решением, ведь он еще в Вене вывел рецепт надглазурной живописи красками у Конрада Хунгера, опытного химика, который ранее работал в Мейсене, а затем объездил всю Европу и в 1744-1748 гг. побывал даже в России. Хунгеровские

краски наносились на глазурованное изделие, затем закреплялись обжигом в муфельной печи при температуре от 700 до 800 С. Хёролдт усовершенствовал состав этих красок, расширил палитру, добавив к ним плавень, в результате – обжиг уже не слишком уменьшал интенсивность цвета. К 1731 году палитра новых хёролдтовских надглазурных красок включала 16 цветов. Живописная мастерская под руководством Хёролдта принесла саксонскому фарфору ещё большую славу, продукция Мейсена, украшенная полихромной росписью, ценилась уже почти наравне с восточным фарфором и получила всемирное распространение.

По-прежнему Мейсен подражал восточным тенденциям, которые воплотились в особых типах продукции «какиемон» и «имари», «шинуазри». «Какиемон»-имитация японской керамики семейного производства мастерской Сакаида Кидзаэмона (酒井田喜三右衛門), завораживающей европейского потребителя красотой полихромной цветочной росписи на белом фоне. «Шинуазри» (от фр. chinoiserie), дословно «китайщина» — имитация мотивов и стилистических приёмов средневекового китайского искусства не только в декорировании изделий, но и в фарфоровой пластике, а также европейской живописи, costume, в оформлении садово-парковых ансамблей XVIII века. «Имари» - подражание еще одному стилю Японской керамики, название соответствует порту Имари, откуда на кораблях отправляли в Европу фарфор. «Имари» характеризуется акварельностью росписи, по сравнению с «какиемоном», в сочетании с кобальтовыми узорами. Однако, некоторые мастера работали в своем индивидуальном стиле, сочетая традиционные живописные приемы с оригинальной трактовкой формы и сюжета.

Изобретение надглазурных красок и техники надглазурной живописи обусловило новый виток развития Европейского и в частности мейсенского фарфора. По сравнению с подглазурной росписью она менее прочна, но имеет практически неограниченную цветовую палитру и огром-

ные декоративные возможности и вариации техник, исследуемых и придумываемых до сих пор художниками всего мира.

Современная надглазурная краска представляет собой тонкодисперсный цветной порошок (состоящий из окислов металлов и флюса, окислы определяют цвет, а флюс отвечает за «припекание» к глазури), который необходимо развести на воде (водорастворимом связующем составе: растворы сахара, декстрина, крахмала) или живичном скипидаре с добавлением скипидарного масла. Выбор среды зависит от технической задачи и каждая имеет свои достоинства и недостатки.

Водорастворимая – плохо удерживает слой краски до обжига, что требует крайне аккуратного обращения с расписанным изделием, а масляная в свою очередь прекрасно фиксирует красочный слой на поверхности, но процесс работы сопряжен со специфическим запахом скипидара.

Чтобы закрепить роспись требуется обжиг на сравнительно невысокую для производства керамики температуру около 800 С.



Кофейник в стиле шинуазри, ок. 1724 г., роспись Ф. Шиндлер.



Ваза для сакэ, роспись И. Хёрлонта, 1725 г.

Однако и здесь есть свои тонкости: разные цвета красок требуют особой температуры: традиционно зелено-синие обжигают на 830 С, красные и оранжевые (селенокадмиевые) на 800 С, затем золото на 780 С. Обжиг может быть как однократным (на среднюю температуру для всех красок), так и многократным-закрепляющим предыдущий этап росписи. В отличие от подглазурной росписи, где «нет права на ошибку», необожженный слой надглазурной краски подвижен и может редактироваться неопределенное количество раз, а то и вовсе его можно стереть и приступить заново.

Эти и другие технологические особенности характеризуют многогранную систему техник надглазурного декорирования. Также техники сопряжены с тематикой росписей. Вплоть до середины XIX столетия надглазурная живопись была тесно связана с промышленным производством посуды, что была рассчитана на элитарный сегмент общества, поэтому и роспись отвечала вкусам аристократии, должна была отвечать духу времени, соответствовать ведущим направлениям в искусстве, украшать и приносить исключительно эстетическое удоволь-

ствие: галантные сцены, скопированные с гравюр или живописи, военно-исторические сюжеты, портреты особенно почитаемых особ, цветочные орнаменты и другие. В начале XX столетия роспись на фарфоре не только восприняла новые тенденции ввиду коренных изменений в мире, но и сформировалась в особый феномен «Агитфарфор» на базе Ленинградского фарфорового завода. 1920е годы стали периодом плодотворных поисков в области композиции в круге (форма тарелки), а также объемных предметов, изменения сюжетной составляющей, утверждения ценности авторского узнаваемого стиля, внедрения шрифтов и приемов плакатного искусства. Тогда впервые предмет декоративно-прикладного искусства оказался наделенным идейно-духовным содержанием. Это стало важным открытием и вдохновением для будущих поколений художников и керамистов.

Также Мейсен славится особенной фарфоровой пластикой – скульптурой, широкое производство которой началось с 1730х годов, в связи с выполнением заказа курфюрста Августа II, пожелавшего украсить дворец восточным и европейским фарфором: фигурами зверей и птиц (даже



И. Кирхнер. «Слон». гипсовая модель. 1731г

в натуральную величину), вазами, сервизами, фигурами и так далее. Миссия воплощения этой грандиозной идеи легла на плечи Иоганна Готлиба Кирхнера (Johann Gottlieb Kirchner) и Иоган-

на Иоахима Кендлера (Johann Joachim Kaendler). Кирхнер будучи профессиональным скульптором заложил основы идентичности европейской пластики, отличной от восточной. Его устремления и наработки были качественно улучшены и применены в соответствии с особенностями материала Кендлером. Именно Кендлер раскрыл потенциал фарфоровой малой пластики. Он начал свою скульптурную деятельность с выполнения фигур для Японского дворца Августа II, но ввиду свойств фарфора от этой одиозной идеи пришлось отказаться: большие фигуры апостолов сильно деформировались в обжиге, усадка харак-



И. Кендлер. «Амур врачеватель» (Pendant zu "Amor als Schulmeister" Modell- No.2452 x). 1755г

теризовалась перекосами и трещинами. И развитие пластики пошло по другому пути: в соответствии с эпохами барокко и рококо Кендлер создавал фигуры небольшие по размеру, в соответствии с характером материала. Идеализированными персонажами, будто позирующими изображались придворные дамы и кавалеры, немного позднее крестьяне, солдаты, ремесленники, олицетворения времён года, стихий, чувств, частей света и так далее. Первая половина XVIII столетия осталась в истории Мейсена как один из ярчайших и плодотворных периодов существования.

В XIX столетии работа предприятия сохранялась, преодолевая трудности: в 1810 году едва не закрыли завод ввиду финансового кризиса. Уже в 1817

году Генрих Готтлиб Кюхн придумал применять в декорировании изделий зеленую окись хрома в качестве подглазурной краски, десятилетием позже была внедрена технология нанесения золота, которое после обжига было глянцевым и не требовало полировки. Мейсен успешно участвовал в международных выставках, разрабатывал новые формы, техники вплоть до 1945 года, когда оборудование демонтировали, часть коллекции вывезли в СССР. Но мануфактура продолжила свою работу на территории ГДР под названием «VEB Staatliche Porzellan-Manufaktur Meissen», сохраняя ориентацию на собственное традиционное высокое качество изделий, установленное в XVIII столетии выдающимися учеными и художниками.

В наши дни Мейсен остаётся высоко ценимым производством, ориентированным как на сохранение славной традиции, так и на современного потребителя. До сих пор клейма (перекрещенные кобальтовые мечи) подделываются, а музей (кстати, существующий с 1916 года) пополняет каталог всевозможных имитаций и подделок. Товарный знак традиционно наносится подглазурной кобальтовой краской. Это неукоснительное следование славным традициям, почитание их и в то же время внедрение новых технологий сохраняет авторитет каждого изделия перед покупателем или коллекционером.



Чашка с блюдцем 1717-1720 гг, фарфор, «Берттгеровский люстр». Мейсенская мануфактура, Германия

D2

Свинцовый хрусталь

Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель VIII Химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Андреев Максим Николаевич

методист ГАОУ ДПО ЦПМ, кандидат химических наук

Хрусталем в быту принято называть изделия из бесцветного стекла с высоким показателем преломления, которые декорированы алмазной гранью. Согласно ГОСТ 26822—86 свинцовым хрусталем называют стекло, содержащее более 24% оксида свинца PbO, имеющее показатель преломления более 1,545, плотность не менее 2,9 г/см³ и пропускающее не менее 87% света. Высокосвинцовый хрусталь содержит 30 – 32% PbO, 11 – 13% K₂O, имеет показатель преломления более 1,55 и плотность более 3,0 г/см³. Такие составы используют в производстве оптического стекла. Хрусталь, содержащий более 65% PbO, служит надежной защитой от радиации.

Введение оксида свинца делает стекло более легкоплавким, более «длинным», то есть имеющим более плавную температурную зависимость вязкости в интервале выработки. Такое стекло более мягкое – оно легче царапается, его легко подвергать огранке. По сравнению с калий-кальциевым стеклом хрусталь менее вязкий, он не идеален для гравировки медным колесом. Поэтому на свинцовом хрустале наибольшее распространение получило «пунктирование», когда на его поверхность наносится декор в виде отдельных точек, наносимых слабыми ударами алмазным острием по стеклу. Нанося отдельные точки группами с различной плотностью, мастер создавал свето-теневую моделировку, как в гравюре в технике меццо-

тинто. Пунктирная гравировка была изобретена около 1722 г, стала популярной в Нидерландах в середине XVIII века на ввозимом из Англии гладье.

Свинцовый хрусталь легко отличить от других сортов стекла по характерному долговому звону, возникающему при постукивании деревянной палочкой по стенке сосуда. Хрусталь имеет большое электрическое сопротивление, так как тяжелые атомы свинца препятствуют диффузии других ионов. При облучении ультрафиолетом ионы свинца, обладая полностью заполненной d-оболочкой предвнешнего слоя, люминесцируют сине-фиолетовым цветом. Это еще один способ отличить свинцовый хрусталь от обычного стекла.

Свинцовые стекла легко вступают в реакцию с плавиковой кислотой, что используется при их декорировании и при кислотной полировке. При массовом производстве хрустальной посуды, декорируемой огранкой, прибегают именно к кислотной полировке. Для этого изделия на некоторое время погружают в травильный раствор, состоящий из 3 частей воды, 2 частей 95%-ной серной кислоты и 2 частей 60%-ной плавиковой кислоты. Если передержать такое изделие в травильном растворе, его грани теряют остроту, оказываются «замыленными».

Свинцовые стекла были известны в античности и в средние века, но не находили широкого применения. Свинцовое стекло использовали в римское время при выработке многослойных стекол, которые украшали резьбой. Выдающимся примером такого изделия служит знаменитая Портландская ваза, датируемая началом I в. н.э. (рис. 1). Внутренний синий слой представляет собой характерное для античности натрий-кальциевое стекло, сваренное на троне, а внешний молочный слой, глушенный антимоном свинца, содержит 12,0% PbO (Na_2O 14,0%; K_2O 0,6%; Al_2O_3 2,0%; Fe_2O_3 0,4%; MgO 0,4%; CaO 6,3%; Sb_2O_3 3,3%; CuO < 0,3%; CoO < 0,2%; Cl 0,5%). В Византии свинцовые стекла использовали при варке мозаичных смальт. Именно этот рецепт и попал в столицу Киевской Руси, где его переняли русские ремесленники. Все древнерусские стекла XI – XIII вв, как идущие на выработку изделий (бусы, браслеты, перстни), как и используе-



Рис. 1. Портландская ваза, начало I в. н.э., Британский музей

мые для изготовления сосудов (кубки, лампы) и оконного стекла, содержит в себе большое количество свинца :

1. PbO-SiO_2 ;
2. $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$;
3. $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-PbO-SiO}_2$.

В европейском стеклоделии свинцовые составы использовали редко, например, при производстве некоторых витражных стекол. Свинец добавляли и в некоторые специальные типы венецианских стекол, имитирующих полудрагоценные камни (халцедоное стекло, опаловые стекла и др). Бесцветного свинцового стекла в это время не производили.

Начало производства свинцового хрустала связывают с именем Дж. Равенскрафта, который получил английский патент в 1674 г на производство хрустала (английский термин flint glass происходит от кремневой гальки, которую по венецианской традиции использовали вместо кварцевого песка). Изделия, произведенные в 1674-1675 гг, не сохранились, так как практически сразу после выработки стали разрушаться с поверхности – покрываться сеткой мелких трещин (английский термин – crizzling). Это было связано с неверным соотношением компонентов, возможно эти ранние стекла вообще не содержали свинец, который как раз и начали добавлять с целью сделать их более устойчивыми к атмосферной влаге. Самые ранние сохранившиеся изделия датированы 1676 годом. Первые предметы изготовлены на венецианский манер, они имели вычурные формы, усложненные налестками, стеклянными нитями, рифлением в духе стекла Нидерландов и Германии. К концу XVII века изделия приобрели строгость и лаконичность. После окончания действия патента Равенскрафта (он умер до его окончания в 1681 г) свинцовый хрусталь стали производить на различных стекольных мануфактурах Англии и Ирландии. Производимые там хрустальные стекла содержали 38% PbO, 9% K_2O , 53% SiO_2 и совсем не содержали

мышьяка. Для варки этих стекол использовали закрытые тигли, высокие конусообразные печи, устроенные по принципу камина и работающие на каменном угле. Для английского стекла 1710-х – 1720-х гг характерны бокалы с балясиновидной ножкой или с витыми нитями



Рис. 2. Кувшин из свинцового хрустала, 1680 – 1685. Британский музей, инв. 1946,1011.1

молочного стекла. Были распространены и воздушные нити. Огранку стекла стали выполнять только в 1750-е гг, сначала – очень робко и неуверенно. В последней четверти XVIII века в моду вошел граненый

английский хрусталь, которому стали подражать в странах континентальной Европы. Около 1800 г производство свинцового хрустала было налажено во Франции и в России. Первым известным нам русским изделием из свинцового хрустала является умывальный прибор, выполненный на Императорском стеклянном заводе в 1805 г для императрицы Марии Федоровны по эскизу А. Воронихина и до сих пор хранящийся в Павловском дворце.

Интерес к свинцовому хрусталу никогда не ослабевает. Мода на него возродилась во второй половине XIX века, затем в 1910-е, когда были разработаны новые рецепты цветного хрустала. В СССР свинцовый хрусталь стали массово производить в послевоенное время практически на всех крупнейших стекольных заводах страны. Он пользовался большим спросом у населения в 1970-е и 1980-е гг. В промышленных масштабах производят свинцовый хрусталь, который в большинстве стран содержит 18% или 24% PbO.

Хрусталь, производимый на Дятьковском хрустальном заводе, имеет состав 57.0% SiO₂, 15.0% K₂O, 24.0% PbO, 1.2% B₂O₃, 1.8% ZnO, 1.0% Na₂O, 0.5% As₂O₃ (масс). Учитывая только макрокомпоненты, получаем 15.7% K₂O, 25.0% PbO, 59.3% SiO₂ (масс) или мольное соотношение оксидов 1.55K₂O·PbO·9.22SiO₂.



Рис. 3. Бокал из свинцового хрустала, 1690 – 1700. Британский музей, инв. 1949,0401.1



Рис. 4. Ваза в форме урны, свинцовый хрусталь, Ирландия, Вотерфорд, ок. 1800 г (из образцовой завода Waterford)

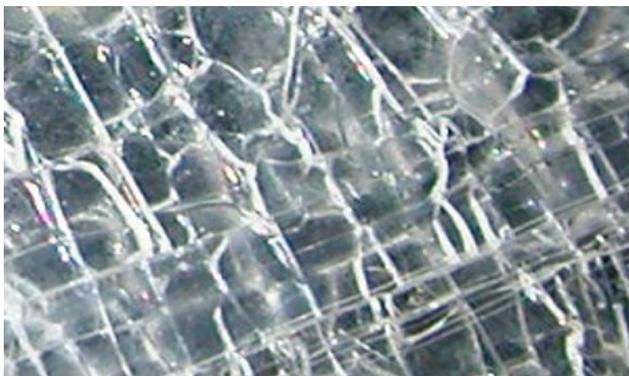


Рис. 5. Разрушение поверхности свинцового хрустала при недостатке щелочей (crizzling)

На фазовой диаграмме этому составу отвечает точка, лежащая практически на линии двойной эвтектики кварц – фаза $K_2PbSi_4O_{10}$. Точка эвтектики на этой линии отвечает составу 12.6% K_2O , 30.4% PbO , 57.0% SiO_2 и плавится при 718°C.

Рассмотрим промышленный процесс варки свинцового хрустала. Основными компонентами шихты служат поташ, кварцевый песок и свинцовый сурик. В процессе варки стекла уже при температуре ниже 600°C сурик начинает выделять кислород. Образующийся оксид свинца PbO при температуре выше 700°C выступает в реакцию с кварцем и поташом, а также силикатами калия, которые образуются при их взаимодействии. При 1000°C весь оксид PbO полностью переходит в расплав, остаточный кварц растворяется в расплаве при той же или даже более высокой температуре.

Важнейшие процессы при варке хрустала:

1. Разложение сурика
 $Pb_3O_4 = 3PbO + 1/2O_2$, 590°C,
2. Силикатообразование
 $PbO + SiO_2 = PbSiO_3$, начиная с 680°C,
3. Плавление $PbSiO_3$, 770°C,
4. Плавление PbO , 879°C,
5. Плавление K_2CO_3 , 894°C.

Кислород, выделяющийся при разложении сурика, создает в печи определенный окислительный потенциал и способствует осветлению стекломассы за счет окисления примесного железа. Пары PbO переносятся на поверхность зерен кварца и вступают с ним в реакцию, образуя стекло с высоким содержанием свинца, которое постепенно обволакивает оставшиеся зерна кварца и растворяет их. Первоначально силикатообразование про-



Рис. 6. Шихта для варки свинцового хрустала

исходит в твердой фазе. Процесс ускоряется с появлением расплава. Стеклофаза появляется при 700°C, затем при нагревании до 800°C происходит усреднение ее состава. Дальнейшее взаимодействие компонентов происходит при более высокой температуре. Поташ реагирует с кварцем и оксидом свинца с образованием силикатов. Кварц еще не растворяется в стекле полностью, а находится в нем в виде отдельных зерен. Повышение температуры и, как следствие, уменьшение вязкости расплава, способствует постепенной диффузии и насыщению стекла кремнеземом. Растворение кварца в расплаве заканчивается при 1200°C, но расплав при этом еще неоднороден. В процессе варки температура постепенно повышается до 1420 – 1450°C. В ванной печи Гусевского хрустального завода исполь-

зовался следующий температурный режим: в зоне варки $1410 \pm 10^\circ\text{C}$, в зоне осветления $1420 \pm 10^\circ\text{C}$, в выработочной части $1210\text{-}1250^\circ\text{C}$. В зоне варки поддерживается слабо окислительная среда, в зоне осветления – окислительная. Ввиду высокого содержания оксида свинца (24% PbO) наблюдается разделение стекломассы по плотности: конвективные потоки практически не перемешивают расплав. В ванной печи действует слабая «двухрусная» конвекция. Верхний ее цикл происходит в более вязком слое, обогащенном кремнеземом, а нижний – в низковязком слое с повышенным содержанием свинца. Для перемешивания слоев необходимо применять мешалки или прибегать к бурлению. При варке хрустали в горшковых печах используется режим с максимальной температурой $1460 \pm 10^\circ\text{C}$ (рис. 7).

При варке хрустальных стекол требуется введение в шихту оксидов мышьяка или сурьмы (0.5% от массы шихты), поддерживающих окислительный потенциал расплава за счет обратимого связывания кислорода. Поддержание окислительной среды на более ранних этапах

до As(+5), который в виде тетраэдров $[\text{AsO}_4]$ стабилизируется стеклофазой. В области более высоких температур арсенат-ионы разлагаются, вновь превращаясь в мышьяк(+3), а выделяющийся при этом кислород поддерживает высокий окислительный потенциал расплава, препятствуя восстановлению свинца. В противном случае часть свинца в стекле восстановится, и материал приобретет неприятный коричневатый оттенок. Однако, в сильно окислительных условиях расплава возможен частичный переход свинца в ионы Pb^{3+} , PbO^{2+} , Pb^{4+} . Стабилизации Pb^{4+} способствует увеличение основности стекла, что облегчает процесс окисления свинца в силикатных расплавах, содержащих оксиды щелочным металлов. Стекло при этом приобретает коричневый цвет. С ионами свинца Pb^{3+} связывают широкий пик поглощения при 600 – 1200 нм с максимумом при 780 нм. В высокосвинцовых составах группировка PbO^{2+} входит в состав каркаса, она характеризуется поглощением при 375 и 525 нм. Обратимое окисление мышьяка при его введении в стекло позволяет избежать не только нежелательного восстановления свинца, но и его окис-

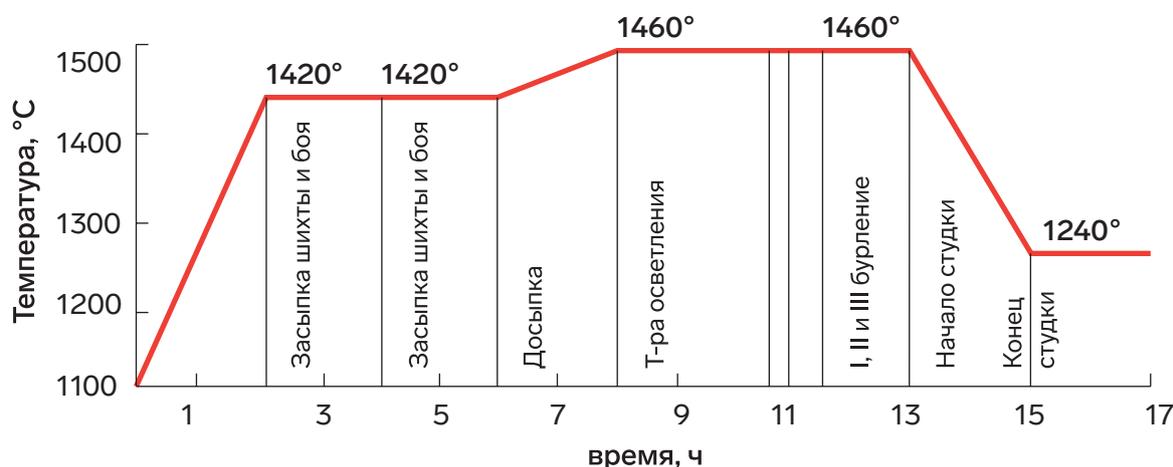


Рис. 7. Режим варки свинцового хрустала на ЛЗХС

варки обеспечивает нитрат калия, в виде которого вводят от 2 до 4% K_2O . Калийная селитра при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ разлагается на оксид натрия, азот и кислород. Оксид натрия при этом переходит в состав стекла, а выделяющийся кислород расходуется на окисление мышьяка

ления. Известно, что стекло состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ при варке на воздухе приобретает бледно-желтый цвет, а в атмосфере кислорода становятся коричневыми. Его окраска, вызванная окислением свинца, пропадает при добавлении оксидов мышьяка или сурьмы.

Большим недостатком использования мышьяка при производстве свинцового хрустала служит его высокая токсичность, которая усиливается из-за высокой летучести оксида мышьяка As_2O_3 . Именно поэтому технологи предлагают заменять мышьяку на сурьму. К тому же, как сурьма(+3) окисляется в силикатном расплаве при более низкой температуре, чем мышьяк, и имеет меньшую летучесть.

В процессе варки хрустала происходит испарение и других летучих компонентов, прежде всего, оксидов калия и свинца. Улетучивание PbO при варке свинцовых стекол начинается при $800 - 900^\circ C$, но ниже $1100^\circ C$ протекает с низкой скоростью. При варке оптических стекол, содержащих до 50% PbO , потери этого вещества составляют 1.4%. Известно, что оксид свинца в этих условиях переходит в газовую фазу в виде олигомеров $(PbO)_x$, $x = 1-4$.

В свинцовом хрустале, как и в любом другом стекле, отсутствует дальний порядок. Этот материал состоит из разорванной сетки, образованной кремне-кислородными тетраэдрами, и находящихся в пустотах этой сетки ионах калия и свинца. Свинец присутствует в хрустальном стекле как в виде октаэдров $[PbO_6]$ в пустотах каркаса. Структурная модель разработана лишь для бинарной системы $PbO-SiO_2$. Согласно этой модели при содержании PbO более 40% (масс) образуются отдельные пирамиды $[PbO_3]$ или $[PbO_4]$, которые при увеличении концентрации свинца объединяются в цепи. В области высоких концентраций оксида свинца ($> 60\%$ PbO масс) в пустотах частично разрушенного кремний-кислородного каркаса формируется второй каркас – состоящий из пирамид $[PbO_x]$. На атоме свинца в них присутствует неподеленная электронная пара, создающая большой свободный объем. Поэтому высокосвинцовых стеклах в двухкомпонентной системе содержится много пустот. В свинцовом хрустале, содержащем калий, ситуация иная. Калий более эффективно, чем свинец, разрушает кремне-кислородный каркас и в то же

время не способствует объединению отдельных свинец-кислородных группировок. Это приводит к уменьшению молярного объема по сравнению с двойной системой. Ионы калия сильно сжимают каркас, именно поэтому при ударе он поглощает больше энергии и отдавая ее, вибрирует. Этим и объясняется долгий и мелодичный звон хрустальных бокалов. Такой сосуд иногда удается разрушить и голосом. Для этого необходимо уловить ту частоту звучания своего голоса, при которой стакан начнет вибрировать. Если звуковая волна войдет в резонанс с собственными колебаниями стакана, они усилятся настолько, что стакан распадется на части.

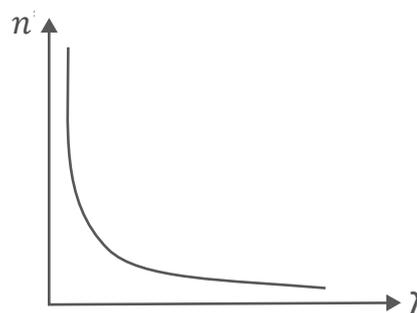


Рис. 8. Зависимость показателя преломления от длины волны

Все знают, что свинцовый хрусталь обладает высоким коэффициентом преломления. Так называют величину, равную отношению скоростей света в вакууме и в данной среде. Показатель преломления связан с диэлектрической проницаемостью среды ϵ отношением $n^* = \sqrt{\epsilon}$. В общем случае, что особенно важно в поглощающих средах, ϵ является комплексной величиной: $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, мнимая часть которой всегда положительна и определяет диссипацию энергии электромагнитной волны, распространяющейся вдоль тела. Связь ϵ с комплексным коэффициентом преломления n^* и коэффициентом поглощения среды k выражается формулой: $n^* = \sqrt{\epsilon} = n + ik$ (n – действительная часть коэффициента отражения, а ik – его мнимая часть), где первый член описывает преломление света, а второй – поглощение.

Коэффициент преломления стекла есть величина, зависящая от длины волны. Такое изменение характеризует дисперсия, описываемая функцией зависимости n от длины волны падающего света (рис. 8). Для всех прозрачных сред n убывает с увеличением длины волны. Лучи с меньшей длиной волны преломляются сильнее (наиболее сильно – фиолетовые, наименее – красные).

Оптические стекла разделяют на флинты и кроны. Флинты характеризуют малым значением дисперсии и высоким значением показателя преломления. В состав большей части флинт входит оксид

Свинцовый хрусталь бесцветный, то есть практически не поглощает видимый свет, а пропускает и частично отражает его. Пластика из свинцового хрусталя пропускает около 90% падающего на нее светового потока, а остальные 10% отражаются при прохождении луча через две плоскопараллельные грани пластинки. Доля отраженного света у свинцового хрусталя выше, чем у обычного оконного стекла, для которого эта величина составляет 4%.

В свинцовом хрустале, как и в других стеклах с высоким показателем преломления, наблюдается резкий рост поглощения в ближнем

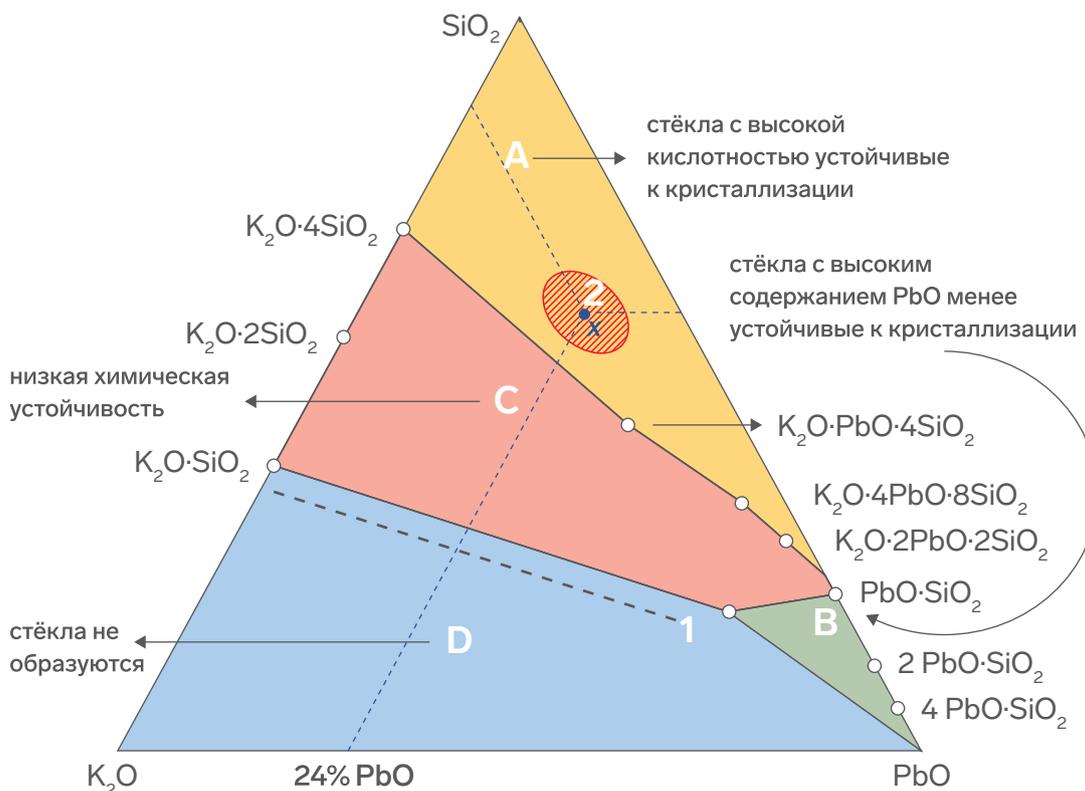


Рис. 9. Области устойчивости стекол в системе $K_2O-PbO-SiO_2$

1. Граница фазового разделения
2. Область составов современных хрусталей

свинца. В некоторых флинтах содержание оксида свинца достигает 90% (масс.). Кроны – это стекла с небольшим значением n , но с высокой дисперсией. Их производят на основе оксида кремния и оксидов металлов первой – третьей групп.

ультрафиолете в непосредственной близости от фиолетовой границы видимой области, причем с ростом содержания свинца в стекле этот край постепенно приближается к видимой области спектра.

Всем известно, что оксид свинца PbO имеет окраску независимо от того, в какой из двух модификаций (α - PbO – красный, глет или β - PbO – жёлтый – массикот) он находится. Так, β - PbO поглощает свет видимого диапазона с максимумом при 517 нм (2.4 эВ).

В то же время свинцовые хрустали даже при высоком содержании оксида свинца бесцветны. Это объясняется тем, что перенос заряда $Pb-O$ смещается в сторону более низких энергий в случае несимметричного окружения атома свинца кислородами, что имеет место в кристаллическом PbO . Стекла в отличие от кристаллов изотропны, отсутствие дальнего порядка позволяет атому свинца занимать симметричное окружения. Так, известно, что твердый раствор замещения PbO в SrO , где свинец занимает позиции стронция в катионной подрешетке (структурный тип $NaCl$) подобно стеклам не имеет окраски.

Окраска высокосвинцовых составов оказывается очень чувствительна к присутствию в них даже в следовых количествах ионов с неполностью заполненной d-оболочкой. Так, высокосвинцовое стекло с показателем преломления 1.915 при толщине 2 см имеет заметную глазом желтую окраску при содержании в нем

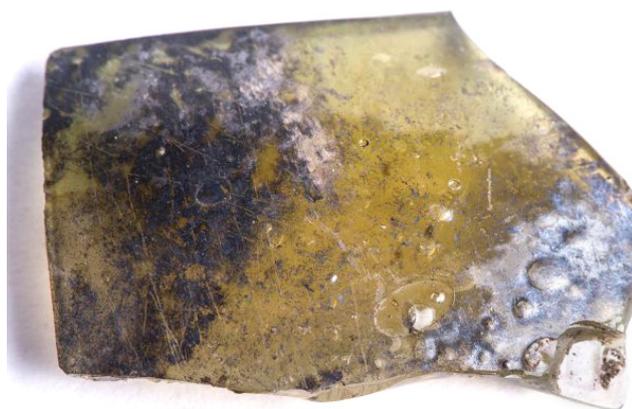


Рис. 10. Фрагмент свинцового стекла, Новгород, XI век, НГОМЗ, инв. А-169/373



Рис. 11. Фрагмент свинцового стекла, Новгород, XII век, НГОМЗ, инв. А-202/376

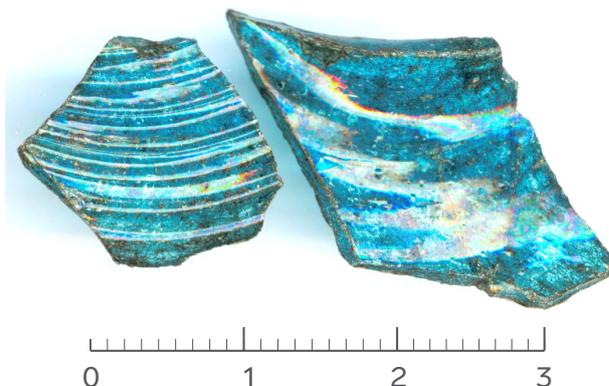


Рис. 12. Фрагмент свинцового стекла, Новгород, XII век, НГОМЗ, инв. А-202/182

железа 0.01 % (мол), а хрома – 0.0005%.

Это может объясняться понижением симметрии кислородного окружения тех атомов свинца, которые оказываются вблизи иона переходного металла, а также возрастанием вероятности переходов в связи с локальным ростом конфи-

гурационной и колебательной энтропии, приводящей к изменению типа ближнего порядка в стеклообразной матрице вследствие увеличения дефектности. Все это вызывает сдвиг фундаментального края поглощения в низкоэнергетическую область. В случае высокосвинцовых составов это приведет к тому, что поглощение закроет часть видимой области спектра (его фиолетовый край). А это и будет восприниматься визуально как желтая окраска. Именно этим объясняется окраска высокосвинцовых составов при их варке в алундовых тиглях, всегда содержащих небольшое количество хрома. Еще один пример из истории стеклоделия – древнерусские стеклоделы умели производить стекло самой разной окраски, но при этом среди всех находок нет ни одной из бесцветного стекла! Объяснить это просто. Даже очень небольшое количество железа, которое попадает в стекло вместе с песком, окрашивает высокосвинцовые составы в желтоватый или зеленоватый цвет (последний возникает при большем содержании железа, когда ста-

новятся заметны и поглощение, вызванное d-d переходами). В бессвинцовых составах такая окраска не столь заметна, и стекло можно считать бесцветным.

К возникновению окраски в свинцовых стеклах приводит также гамма-облучение, при котором в структуре возникают дырочные центры с поглощением при 375, 540 и 740 нм. В высокосвинцовых стеклах с содержанием PbO более 55% (мольных) с максимумом при 360 – 400 нм, соответствующая переносу заряду Pb-O в отдельном свинцово-кислородном каракесе, который никак не связан с кремний-кислородным.

Общеизвестно, что соединения свинца опасны для здоровья. Поэтому производство свинцового хрусталя (а при варке с поверхности расплава теряется до 13% PbO) при несоблюдении всех правил индивидуальной защиты, может привести к проблемам со здоровьем. А вот опасно ли хранить напитки в сосудах из свинцового хрусталя? Ответ на этот вопрос

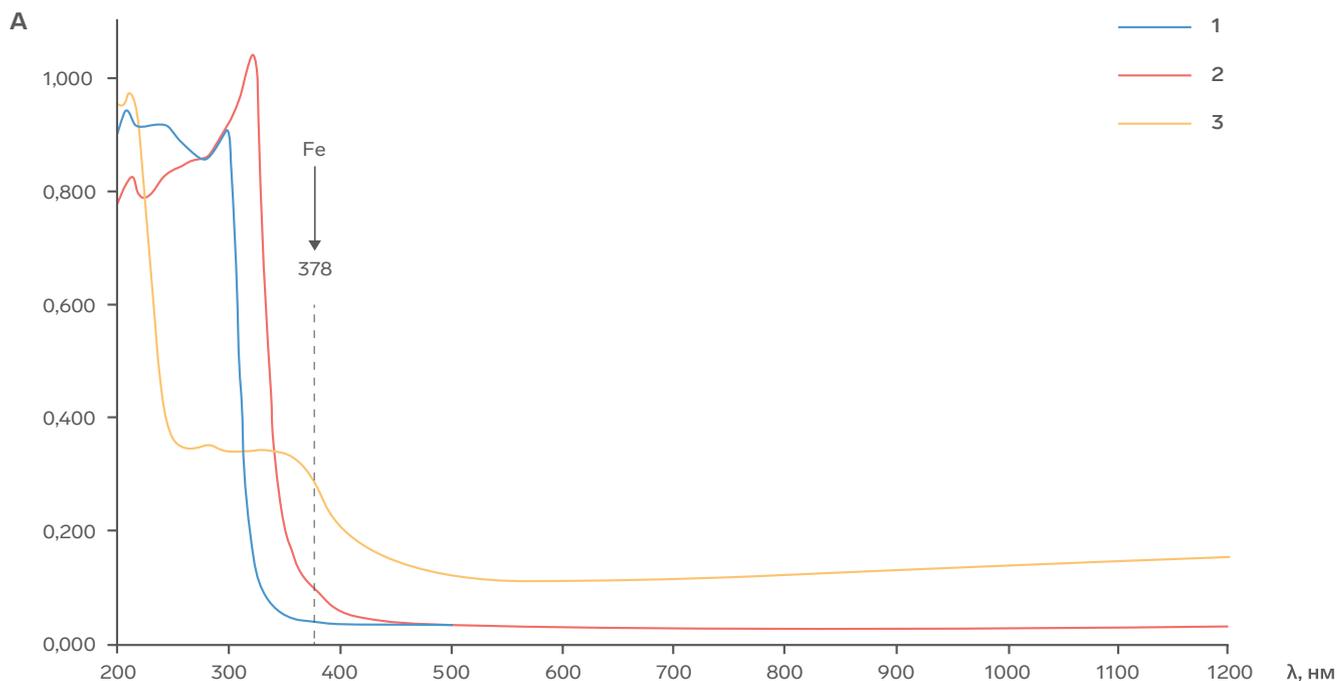


Рис. 13. Спектр поглощения древнерусского стекла и современного хрусталя (1 – стекло 1-20 KPS, 20% PbO; 2 – стекло 1-40 KPS, 40% PbO; 3 – браслет XII век, Московский Кремль, номер 1112, 32% PbO; 11% K₂O; 0,1% Na₂O; 1,7% CaO; 0,6% MgO; 0,3% Al₂O₃; 0,2% Fe₂O₃; 0,4% TiO₂). Спектры снял и обработал Д.С. Ратников

дали американские ученые в 1992 г. Они изучили, как меняется концентрация свинца в хрустальных графинах различных производителей, наполненных растворами, имитирующими различные напитки. Выяснилось, что концентрация свинца при хранении возрастает, выходя на плато на уровне 1,2 мг/л в течение 6 – 8 недель. Предельно допустимая концентрация свинца в питьевой воде составляет 0,03 мг/л. Это означает, что хрустальную посуду нельзя использовать для длительного хранения напитков. В то же время, в первые несколько минут концентрация свинца в растворе ничтожна, поэтому, наливая напитки в хрустальные бокалы, мы не наносим никакого вреда здоровью.

В связи с этим возникает вопрос, чем можно

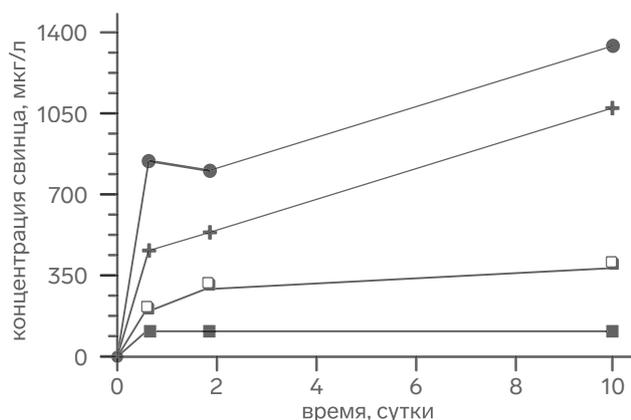


Рис. 14. Зависимость концентрации свинца в растворе от времени хранения напитка в хрустальных графинах разных производителей (B. Appel, J. Kahlon, J. Ferguson, A. Quattrone, S. Book, Potential Lead Exposures from Lead Crystal Decanters//Briefs,1992, v. 72, n. 12, pp. 1271 – 1273)

заменить свинец в хрустале. Среди возможных вариантов первым был предложен барий. Бариевый хрусталь – это стекло, содержащее не менее 18% оксида бария и оксиды щелочных металлов, с показателем преломления не менее 1,530 и плотностью не менее 2,7 г/см³ (ГОСТ 24315-80). Состав этого стекла в массовых процентах: SiO₂ 43 – 67%, Na₂O 6 – 14%, K₂O 4 – 12%, BaO 10 – 18%, ZnO 1 – 5%, B₂O₃ 4 – 20%. Бариевый хрусталь обладает большей твердостью, чем свинцовый. Он плохо поддается огранке, поэтому используется для выработки изделий (бокалы, светильники фирмы «Strotskis») выдуванием в форму или прессованием, а также для производства стекла для люминесцентных ламп. Делают из него и офтальмологические линзы. Бариевый хрусталь в отличие от свинцового характеризуется высокой дисперсией, то есть относится к кронам. Именно этим и объясняется его сильный блеск. Бариевый хрусталь, как и свинцовый, тоже таит в себе некоторую опасность – ведь ионы бария также токсичны. Поэтому в настоящее время разрабатывают новые составы хрустальных стекол путем введения титана и циркония. Такие стекла уже производятся промышленностью.



Рис. 15. Хрустальная ваза, ИСЗ, нач. XX век, ГЭ, ЭРС-3284



Рис. 16. Графин из «Хрустального гранного» сервиза, Ирландия, Вотерфорд, ок.1800 г., ГМЗ «Петергоф»

Моё представление о выбранной специальности после занятий в Сириусе не изменилось. Химия все так же мне нравится, хоть я и узнала более трудные её области.

Мартюшова Владислава, Новосибирск

Химия — это безграничная вселенная с тысячами неизвестных звёзд, такая же манящая и чарующая.

Мацаева Ольга, Подольск

En

Мышьяк в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович

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



(1) Перу, 2004. Аурипигмент, серия «Минералы Перу»



(2) Китай, 1982. Аурипигмент, серия «Минералы»

Мышьяк – один из древнейших известных человечеству элементов, его история насчитывает более 5000 лет. Сульфидные минералы мышьяка – аурипигмент As_2S_3 (1), (2) и реальгар As_4S_4 (3) – были известны еще древним грекам и римлянам. Выдающийся целитель древности Гиппократ использовал их для врачевания, а римский император Калигула финансировал проект по получению золота из аурипигмента. Соединения мышьяка были известны также в древнем Китае, где их применяли для борьбы с грызунами.

Первооткрыватель элемента мышьяка достоверно не известен, возможно он жил еще до нашей эры. Многие историки отдадут пальму первенства средневековому немецкому философу и богослову Альберту Магнусу (Альберту Великому) (4), который, возможно, получил простое вещество, нагревая «белый мышьяк» с углем.

В филателию мышьяк вошел, в первую очередь, благодаря своим минералам. Основным сырьем для получения мышьяка служит арсенипирит $FeAsS$ (5). Прокаливание этого вещества в инертной атмосфере приводит к сублимации чистого мышьяка, тогда как этот же процесс на воздухе дает оксид мышьяка(III).

Во все времена слова «мышьяк» и «яд» были синонимами. История отравлений с помощью соединений мышьяка настолько богата, что он заслужил титулы «короля ядов» и «яда королей». Однако, известны и противоположные примеры, а именно – лекарственные средства на основе мышьяка. К ним относятся, например, «фаулеров» раствор – 1%-й водный раствор арсенита калия $KAsO_2$, который, начиная с конца 18 в. использовался для лечения малокровия и лейкоза, а в 19-м веке даже применялся в качестве тонизирующего средства. А самая известная история связана с «препаратом 606» – противинфекционным средством, открытие которого положило начало современной химиотерапии. Это вещество – 3,3'-диамино-4,4'-дигидроксиарсенибензол – было синтезировано в 1909 году выдающимся немецким врачом, иммунологом и химиком Паулем Эрлихом



(3) Киргизия, 2016. Реальгар с аурипигментом, серия "Минералы Киргизии"



(4) ФРГ, 1980. Альберт Магнус (1193-1280)



(5) Португалия, 1971.

Арсенопирит, из серии «1-й Испано-латиноамериканский Конгресс по экономической геологии»

(6), (7). За год до открытия, в 1908 году Эрлих совместно с российским физиологом Ильей Ильичом Мечниковым получил Нобелевскую премию в области физиологии и медицины за «труды по иммунитету». В то время он интенсивно работал в поисках лекарств от злокачественных опухолей. Вместе с коллегой они синтезировали сотни новых соединений мышьяка, но ни одно из них не давало нужного эффекта. И лишь 606-е по счету вещество оказалось искомым лекарственным средством. За новое лекарство и за заслуги в создании химиотерапии Эрлих был номинирован на Нобелевскую премию в 1912 году, но не получил ее, так как ценность созданного им препарата в то время еще не была очевидной. Впоследствии лекарство стало общепризнанным, а затем было вытеснено современными антибиотиками и сейчас имеет лишь историческую ценность.

В настоящее время считается, что все вещества, содержащие мышьяк, потенциально опасны для человека. Однако, вспомним слова Парацельса: «Всё есть яд и всё есть лекарство. Только доза делает лекарство ядом и яд лекарством». Поэтому будем надеяться, что богатая химия мышьяка, в том числе мышьякоорганическая химия, принесет еще немало пользы, а заслуги мышьяка перед человечеством будут увековечены в филателии.



(6) Швеция, 1908. Лауреаты Нобелевских премий 1908 года: Мечников, Эрлих, Резерфорд



(7) Германия, 2004. 150 лет со дня рождения Нобелевских лауреатов Пауля Эрлиха и Эмиля фон Беринга

Домашнее задание

1. Запишите уравнение реакции, которую Альберт Магнус использовал для получения мышьяка.
2. К какой сингонии относится элементарная ячейка As_2S_3 , изображенная на марке (1)?
3. Предположите степень окисления мышьяка в арсенопирите, считая его структурным аналогом пирита FeS_2 .
4. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании арсенопирита в инертной атмосфере и на воздухе.
5. Изобразите структурную формулу «препарата 606».

FR

Ответы и решения к статье В. В. Ерёмина «О финальном этапе Всероссийской олимпиаде по химии 2021»

Задача 9-2.

Автор -
Седов
Игорь
Алексеевич

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Элемент	P	U	Zr	Cd	Cs	Rb	In	Ge	Pa	Re
Оксид	P ₂ O ₅	U ₃ O ₈	ZrO ₂	CdO	CsO ₂	RbO ₂	In ₂ O ₃	GeO ₂	Pa ₂ O ₅	Re ₂ O ₇
Фторид	PF ₅	UF ₆	ZrF ₄	CdF ₂	CsF	RbF	InF ₃	GeF ₄	PaF ₅	ReF ₇ или ReF ₆

Элементы **11-16**: Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, открыты в г. Дармштадте.

Реакции: $4\text{Cs} + \text{Ge} = \text{Cs}_4\text{Ge}$ $\text{In} + \text{P} = \text{InP}$.

Задача 10-3.

Автор -
Долженко
Владимир
Дмитриевич

X	Y	Z	A	B	C	D	E
F	Cs	Hg	CsF	HgF ₂	CsHg ₂	Cs ₂ HgF ₄	Hg ₂ F ₂

Плотность **d** – 5,8 г/см³. Уравнение реакции с водой: $\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF} + \text{HgO} + \text{Hg}$

Задача 11-3.

Автор -
Долженко
Владимир
Дмитриевич

- У I кч = 9, у остальных кч = 8.
- $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, $[\text{Th}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, $[\text{Th}_6\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{4+}$.

3.	P-p	c(Th), M	c(Th ₂)/c(Th ₄)	c(Th ₂), M	c(Th ₄), M
	II	0.88	2.00	0.22	0.11
	III	0.44	3.26	0.136	0.042

- Для получения перхлората тория кристаллизацию необходимо проводить в присутствии хлорной кислоты (~5 моль/л).

Решение задач победителей конкурса

Химический зоопарк

**Корнякова
Ксения,
9 класс**

Элемент **X** – As, **X₁** – As, **X₂** – H₃AsO₄, **X₃** – As₂O₅, **X₄** – As₂O₃, **X₅** – AsH₃, **X₆** – H₃AsO₃, **X₇** – As₂H₄, **X₈** – As₂S₃, **X₉** – AsOCl. Аллотропные модификации мышьяка – желтый мышьяк, серый мышьяк, черный мышьяк (орторомбический и аморфный).

Химические растения

**Урсова
Светлана,
10 класс**

A – Na₂SiO₃, **B** – CuSO₄ · 5H₂O, **B** – FeCl₃ · 6H₂O.
«Деревья» - окрашенные силикаты.

Загадочная краска

**Тягусова
Ксения,
9 класс**

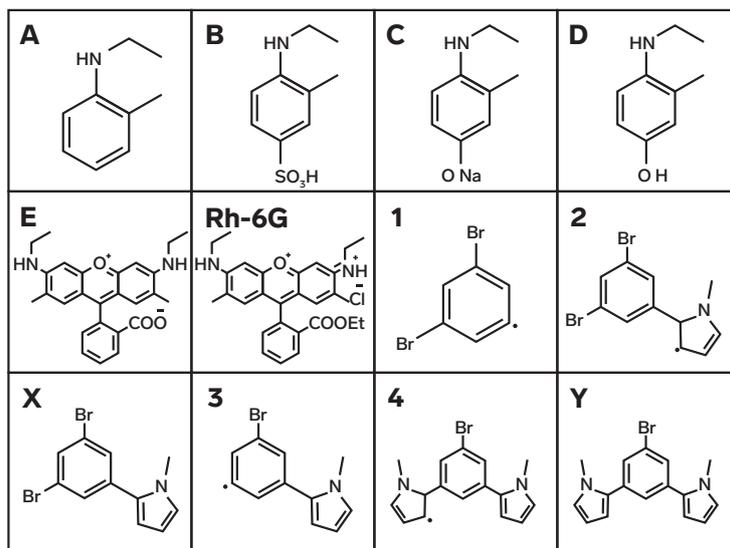
A – PbS, **B** – PbO, **B** – SO₂, **Г** – Pb₃O₄, **Д** – PbI₂, **X** – I₂, **Y** – HI. Краска, использованная Рембрандтом – свинцовые белила, (PbOH)₂CO₃.
Для возвращения белого цвета можно сульфид свинца обработать перекисью водорода: PbS + 4H₂O₂ → PbSO₄ + 4H₂O.

Решение задач преподавателей

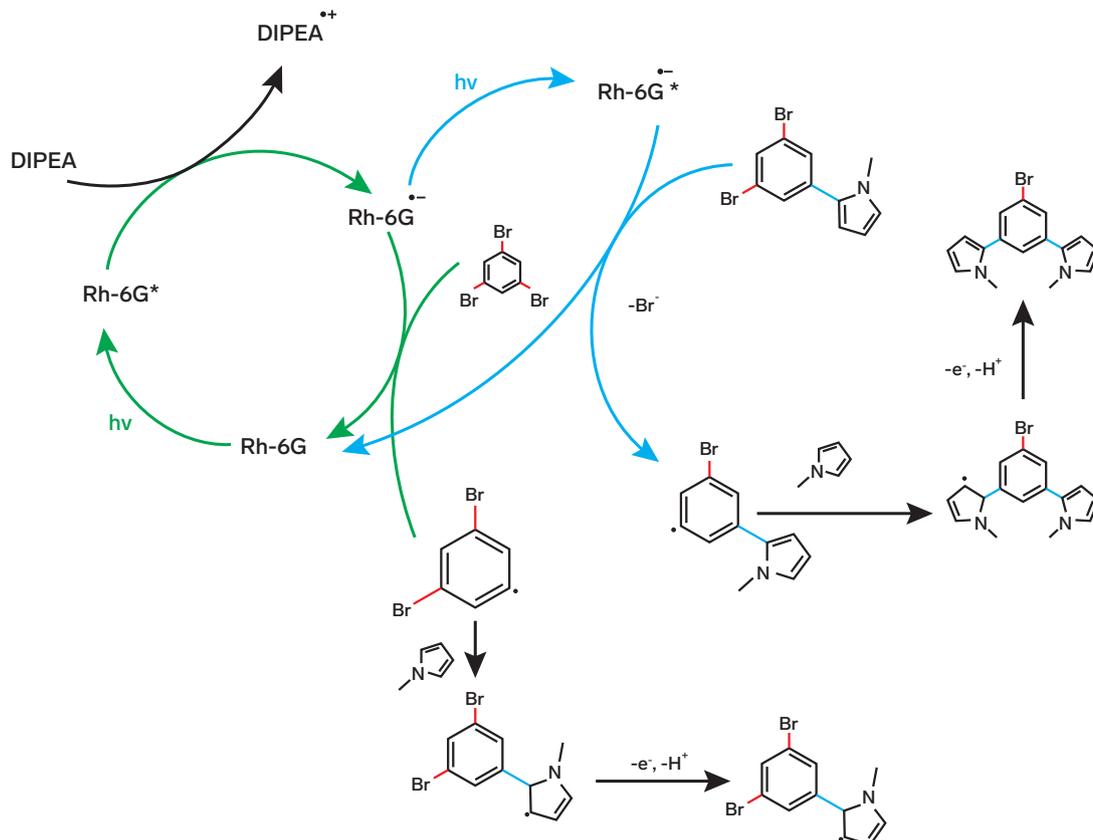
Лучистая энергия для синтеза

**Старых
Сергей
Алексеевич**

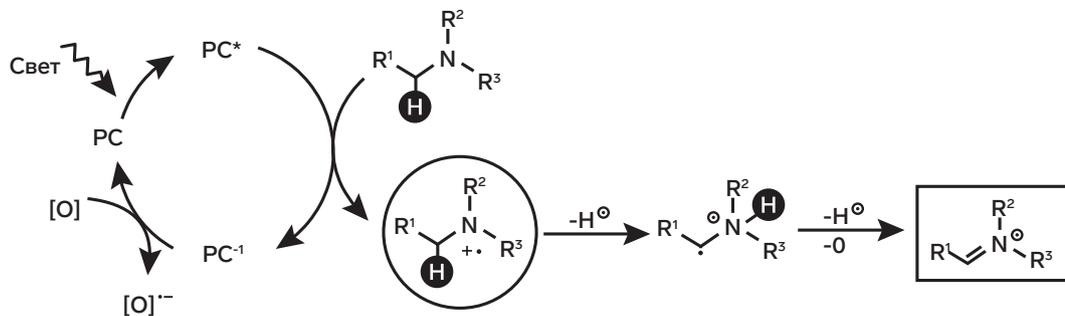
1.



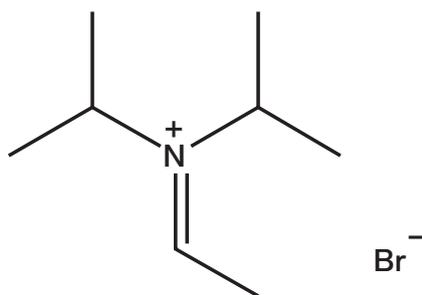
2. Дополнительный механизм синтеза выглядит так:



3. Деградация DIPEA будет происходить по следующему механизму:



В результате образуется продукт со структурой:



Неизвестный минерал

**Трефилов
Вадим
Станиславович**

1. Для расчета молярной массы Z необходимо воспользоваться формулой

$$M(Z) = \frac{N_A \cdot a^3 \cdot \rho}{N} = 144,66$$

где $N = 4$ (т.к. на одну ЭЯ приходится по 4 атома обоих элементов)

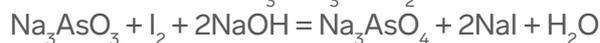
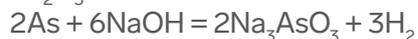
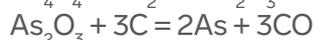
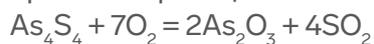
2. Элемент X – As. Загаданные вещества:



Расчет формулы A:

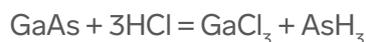
$$x : y = \frac{\omega(As)}{A_r(As)} : \frac{\omega(S)}{A_r(S)} = \frac{70,032}{75} : \frac{29,968}{32} = 1:1=4:4 \text{ (минерал реальгар)}$$

Уравнения реакций:

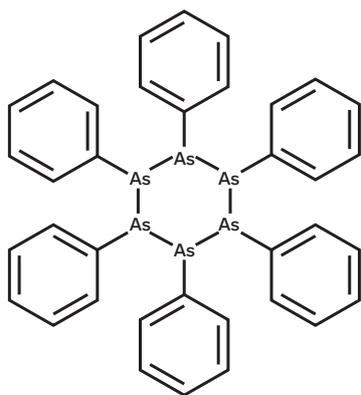


3. $M(Z) = 144,66 = A_r(As) + A_r(Y) \rightarrow A_r(Y) = 144,66 - 75 = 69,66$ (Ga)

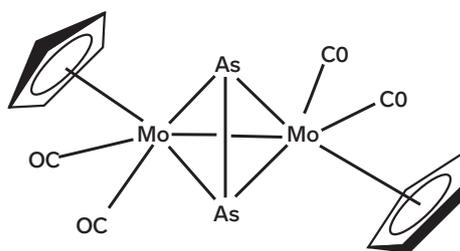
$Z - GaAs$



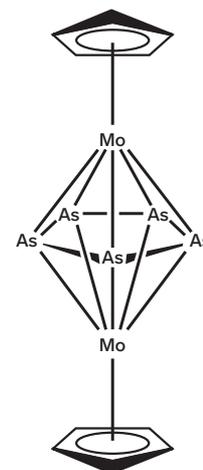
4.



Соединение D



Соединение E



Соединение F

Химический алфавит

**Чернов
Никита
Олегович**

1.

A	B	C	D	E	F	G	H
NH ₃	N ₂ H ₄	N ₂	CaCN ₂	[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)] ²⁺	NO	NOCl	(NO) ₂ [SnCl ₆]
I	J	K	L	M	N	O	
HNO ₃	NH ₄ NO ₃	N ₂ O	HNO ₂	NH ₂ OH×HCl	NaNH ₂	NaN ₃	

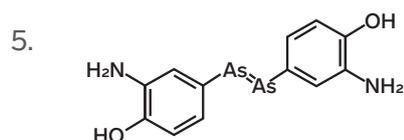
Уравнения реакций очевидны, напишите их самостоятельно.

- Анион N₃⁻ имеет линейную структуру: $\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$
- Смесь HN₃ с HCl по свойствам похожа на «царскую водку» из-за ярко выраженной окислительной способности азидоводорода, с платиной она превращается в H₂PtCl₆.
- Более выраженными окислительными свойствами обладает HNO₂, что обусловлено небольшой степенью диссоциации HNO₂ и стерической затруднённости азота в HNO₃. Это вызывает значительные кинетические препятствия в окислении нитратами в водных растворах (впрочем, концентрированная HNO₃ и расплавы нитратов – окислители огромной силы, так как им не мешает гидратация).
- HNO₂ можно обнаружить в растворах по быстрому окислению иодидов или (более специфически) по реакции бурого кольца с солями железа(II).

Ответы и решения к статье В. В. Ерёмкина «Мышьак в филателии»

Ответы:

- As₂O₃ + 3C = 2As + 3CO
- Моноклинная
- As(0)
- FeAsS = FeS + As; 2FeAsS + 5O₂ = Fe₂O₃ + As₂O₃ + 2SO₂



В шутку и всерьез

Участников программы попросили анонимно ответить на вопросы.
Вот самые оригинальные ответы.

Как сделать окись какодила после укуса крокодила?

- При помощи магии и совета умного товарища, успевшего сбежать от крокодила
- Взять котат укусония и щедро полить нанорешётку из крокодилония
- Спросите крокодила, может он знает
- Укусить крокодила в атмосфере кислорода
- Я крокодил, крокожу и буду крокодить...
- $\text{CrOKодил} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaKOKодил} + \text{Cr}^{2+}$



Сколько мышьяка нужно добавить в кремний, чтобы он стал проводником?

- Столько, чтоб его приняли в РЖД
- Смотря куда и кого кремний проводит
- Мышьяка надо добавить половину, ровно половину, т.к. кремний — полупроводник

Какое соединение мышьяка НЕ ядовито?

- Насчёт мышьяка не знаю, но я знаю отличный рецепт мышей на мангале
- Не знаю, я не пробовал, слишком мало попыток
- Любое, но один раз
- Мышьяккорова
- БезопАсное
- Мышьбык



