

12+

ISSN 2221-2353

Химия Биология Медицина **ПОТЕНЦИАЛ**

Журнал для старшеклассников и учителей

Sapere Aude – Дерзай знать! Октябрь-Декабрь 2021 №4 (82)

Химия

Биология

Медицина

Олимпиады

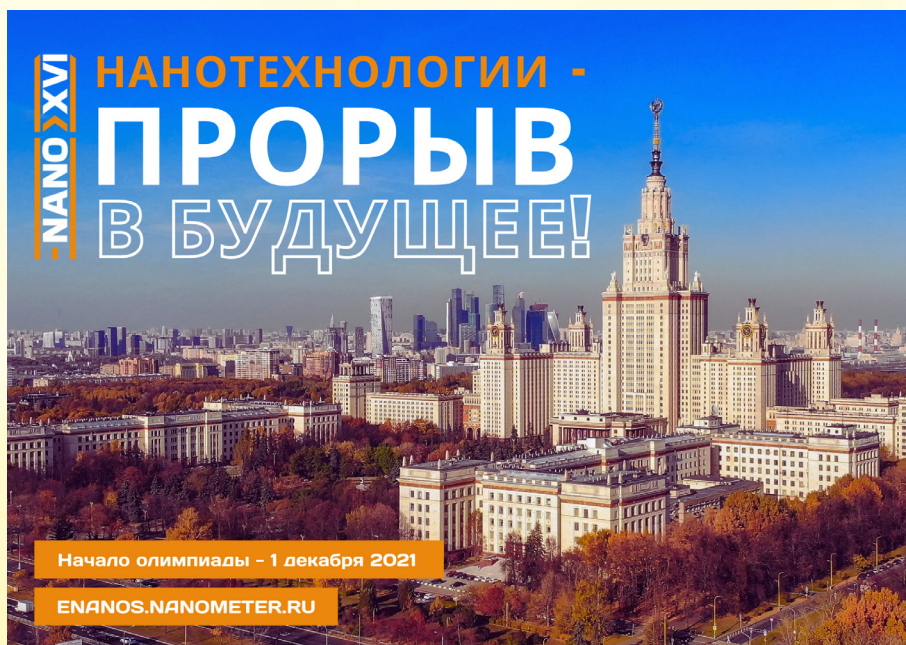
**Исследовательская
деятельность**

**Профильное
образование**

Эксперимент

Хочу быть





Начались подготовительные мероприятия XVI Всероссийской олимпиады «Нанотехнологии – прорыв в будущее!». Но присоединиться к ее участникам еще не поздно! **Регистрация** на отборочный этап Олимпиады возможна в течение всего срока приема работ на конкурсы – до 25 января 2022 г.

Основные этапы олимпиады (отборочный и заключительный):

01 декабря 2021 г. – 25 января 2022 г. – отборочный этап по комплексу предметов «химия, физика, математика, биология» для школьников.

до 09 февраля 2022 г. – проверка работ отборочного этапа.

10 февраля – 12 февраля 2022 г. – апелляция (в дистанционном формате).

до 15 февраля 2022 г. – публикация списков победителей и призеров отборочного этапа на сайте Олимпиады (участников, приглашенных на заключительный этап).

15 февраля – 1 марта 2022 г. – регистрация участников на заключительный этап.

21 марта – 26 марта 2022 г. – заключительный этап.

В период 01 декабря 2021 г. – 25 января 2022 г. в рамках Олимпиады традиционно будут организованы дополнительные конкурсы для школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых, учителей и преподавателей.

С 10 по 12 марта 2022 г. в рамках олимпиады состоится **Весенняя Проектная Школа-конференция – ВПШ'2022**, которая является итоговым соревновательным мероприятием для финалистов конкурса проектных работ школьников «Гениальные мысли» и других конкурсов.

Указанные даты являются предварительными и могут быть изменены.

Более подробная информация, положение, регламент и другие документы размещены на сайте олимпиады <https://enanos.nanometer.ru/news/302>.

Согласно Приказу Министерства науки и высшего образования Российской Федерации от 31.08.2021 № 804 «Об утверждении перечня олимпиад школьников и их уровней на 2021/22 учебный год», Всероссийской олимпиаде школьников «Нанотехнологии - прорыв в будущее!» присвоен первый (высший) уровень по четырем предметам: химия, физика, математика, биология. Профиль Олимпиады – нанотехнологии. Организатором Олимпиады выступает Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Приглашаем всех к участию. До встречи на олимпиаде!

ПОТЕНЦИАЛ

Химия Биология Медицина

Содержание Октябрь-Декабрь № 4 (82) 2021

Колонка редактора

- 2** Заочная Научно-Технологическая Школа для всех. *Н.И. Морозова*

Химия

- 3** Гидрогели – это будущее биоматериалов?
И.И. Преображенский

Биология

- 10** Удивительные миксомицеты: «пришельцы из космоса», биоробот и лекарства будущего.
И.А. Семенов, А.А. Мишулин

Медицина

- 16** Наносеребро для спасения спасателей.
Д.К. Степанова

Олимпиады

- 25** Задачи LXXVII Московской олимпиады школьников по химии для 10 класса. *М.А. Марков*
- 36** Задания Проектной химической олимпиады 2020 по физической химии (заочный тур). *С.Ю. Терляков*

Исследовательская деятельность

- 46** Синтез азокрасителей на основе новокаина и изучение их свойств. *Д.А. Приходько, Е.Ю. Дробышев*

Профильное образование

- 54** Ягоды брусники в аналитической и прикладной химии. *Р.А. Виноградова, П.С. Новикова*

Эксперимент

- 61** Форма кристаллов. Симметрия и красота.
Н.И. Морозова

Хочу быть

- 76** Микроскопия нанотрубок. *В.В. Пимонов*

Редколлегия

Главный редактор М.Г. Сергеева
Научные редакторы Н.И. Морозова,
Л.Н. Оболенская
Ответственный секретарь
Л.С. Михайлюк
Шеф-редактор Г.А. Четин

Техническая редакция

Редактор А.С. Сигеев
Вёрстка А.С. Сигеев
Редактор-корректор Н.И. Морозова
Художник И.И. Семенюк

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-43475 от 14 января 2011 года.

Адрес: 109544, г. Москва, ул. Рабочая, 84, редакция журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».
Тел. (495) 768-25-48, (495) 951-41-67
E-mail: potential@potential.org.ru
Сайт: www.edu-potential.ru

Подписано в печать 29.12.2021

Усл. печ. л. 5

Формат 70х100 1/16

Заказ № 534

Электронная версия.

ООО «Азбука-2000»

109544, г. Москва, ул. Рабочая, 84

Журнал издаётся на средства выпускников МГУ им. М.В. Ломоносова.

ISSN 2221-2353

Колонка редактора



Морозова Наталья Игоревна

Научный редактор журнала

Заочная Научно-Технологическая Школа для всех

С 15 ноября по 15 декабря 2021 г. в рамках XVI Всероссийской олимпиады «Нанотехнологии – прорыв в будущее!», о которой мы писали в прошлом номере журнала, прошло подготовительное мероприятие для потенциальных участников Олимпиады – **Заочная Научно-Технологическая Школа (ЗНТШ'2021)** (<https://enanos.nanometer.ru/zntsh.html>).

ЗНТШ'2021 включала 13 занятий общей продолжительностью более 20 часов, в том числе вводное и заключительное занятия, 6 научно-популярных лекций и 5 сдвоенных занятий, посвященных разбору задач по химии, физике, математике, биологии, а также заданий конкурса «Юный эрудит». Занятия проводили 16 ученых, сотрудников факультета наук о материалах, химического, физического и биологического факультетов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова при участии представителя партнера ЗНТШ'2021 – Фонда инфраструктурных и образовательных программ.

И вы, дорогие читатели, можете приобщиться к материалам занятий,

посмотреть итоговые тесты по ссылке выше. Они интересны не только для тех, кто хочет подготовиться к «нано-олимпиаде», но и для всех, кто увлекается естественными науками. Основная аудитория ЗНТШ'2021 – школьники. Но участие в школе также принимали учителя, преподаватели, педагоги дополнительного образования, студенты и аспиранты и научные сотрудники и представители других категорий. Самые юные участники школы – пятиклассники. Итоговые тесты ЗНТШ включают 40 вопросов по 4 предметам – химии, физике, математике, биологии. Отвечая на вопросы тестов, можно узнать, чем нанопорошок отличается от слитков алюминия, какие вещества имеют графеноподобную структуру, как отличаются напряженности поля на поверхности наночастиц различного размера, какова длина волны электрона в просвечивающем микроскопе, сколько шестиугольников в фуллерене 2022, какой свет отражает молекула гемоглобина и многое другое.

ХИМИЯ



Преображенский Илья Иванович

Аспирант ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, лауреат конкурса «Просто о сложном» в рамках XV Всероссийской Интернет-олимпиады по нанотехнологиям «Нанотехнологии – прорыв в будущее!»

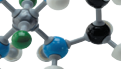
Гидрогели – это будущее биоматериалов?

Редакция долго не могла выбрать, в какой же раздел поместить эту статью. В ней идет речь и о химических процессах, и о биологических материалах, и об их использовании в медицине. И о новых технологиях, разработанных автором с научным коллективом. Действительно, как самые волнующие открытия, так и инженерные прорывы сейчас происходят на стыке наук. Итак, читаем о том, как напечатать заменитель кости с заданной архитектурой...

Часто ли вы играете в футбол или занимаетесь активными видами спорта? Получали ли вы травмы при игре? Падали ли когда-нибудь с велосипеда или неосторожно оступались? С такими ситуациями может столкнуться каждый человек, в результате чего часто возникают проблемы с лечением переломов и дефектов костной ткани. При старении организма происходит ослабление костной массы, из-за чего повышается ломкость кости (развивается болезнь остеопороз), что ведет к возникновению болезненных костных дефектов. При решении данных проблем ставится вопрос о создании новых биоматериалов, которые могли бы позволить снизить болевые ощущения от травмы и обеспечить восстановление натуральной костной ткани. Наша костная ткань обладает способностью к само-

восстановлению, однако при значительных размерах костных дефектов необходимо внешнее вмешательство, т. е. введение биоматериалов, для ускорения процесса восстановления функционала организма.

К этим материалам предъявляется ряд требований, включая биосовместимость (чтобы не было отторжения со стороны организма); osteoconductive, т. е. проницаемость, обеспечивающая способность материала быть платформой для образования новой костной ткани; biodegradable; определенные механические характеристики. Наша костная ткань обладает сложным составом, и на данный момент еще не разработан материал, который мог бы полностью заменить костную ткань и отвечал бы всем требованиям, предъявляемым к



биоматериалам. Поэтому разработка новых биоматериалов является актуальной задачей материаловедения, и во всем мире активно ведутся работы по их изучению и совершенствованию. Создание таких материалов позволит повысить качество жизни людей за счет уменьшения болезней, связанных с дефектами костной ткани, а также сократить сроки восстановления трудоспособности.

Натуральная костная ткань человека является композиционным материалом и содержит как органическую компоненту (коллаген), обеспечивающую упругость костей, так и неорганическую составляющую, представленную фосфатами кальция, преимущественно гидроксиапатитом и отвечающую за прочность кости. В качестве биоматериалов активно применяются биокерамика и биоцементы на основе фосфатов каль-

ция (такие как гидроксиапатит, трикальцийфосфат и т.д.), что обусловлено схожестью их состава с натуральной костной тканью и отличными биологическими свойствами. Биокерамика на основе фосфатов кальция не цитотоксична (то есть не разрушает клетки и поддерживает адгезию и распластывание клеток). Отличные биологические свойства фосфатов кальция хорошо видны на рис. 1: на фото слева светло-зеленым цветом окрашены живые клетки, на фото справа красным цветом окрашены мертвые клетки. Так как на фото справа нет красных клеток, то это означает, что на биокерамике на основе фосфатов кальция нет мертвых клеток. При распластывании клетки стараются увеличить поверхность соприкосновения с материалом, что говорит о благоприятном воздействии материала на клетки.

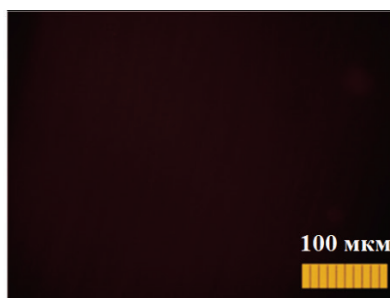
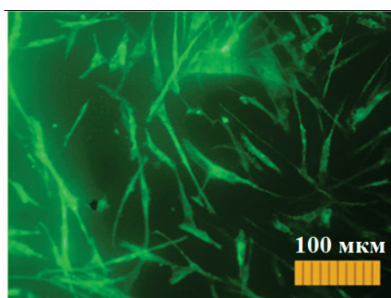


Рис. 1. Внешний вид клеток, посеянных на образце биокерамики на основе Mn-трикальцийфосфата

В качестве аналога коллагена возможно использование гидрогелей из-за их биоактивных и упругих свойств. Гидрогели представляют собой материалы, которые состоят из сшитых полимерных сеток, включающих воду или биологические жидкости. Главное отличие обычных водных гелей от гидрогелей состоит в том, что первые содержат равновесное количество жидкости и при добавлении избытка

начинают в ней растворяться. Гидрогели способны поглощать определенное количество воды (от нескольких процентов до более чем 99%) и набухать, сохраняя при этом структуру твердого тела. Благодаря высокому содержанию воды, пористости и мягкой консистенции они имитируют естественные живые ткани и могут выступать в качестве кандидатов для создания новых биоматериалов.

Какие бывают гидрогели?

Гидрогели в основном принято разделять в зависимости от используемых мономеров на две категории: природные и синтетические. Природные мономеры подобны естественному

внеклеточному матриксу, обладают хорошей биосовместимостью, низкими иммунным ответом и цитотоксичностью, имеют хорошую адгезию клеток, поддерживают восстановление костных тканей.

Однако гидрогели, изготовленные из природных мономеров, обычно характеризуются низкой механической прочностью и могут быть применены только для лечения незначительных дефектов. Также у них есть недостатки, связанные с невозможностью контроля свойств, отсутствием многофункциональности, сложностью процессов очистки.

Напротив, синтетические гидрогели могут быть получены с хорошими механическими свойствами. Их получают на основе биоразлагаемых полимерных материалов, таких как полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, полиакриламид, полимолочная кислота и ее сополимеры и так далее. В отличие от природных материалов, синтетические полимеры имеют основные структурные единицы, поэтому свойства полимеров, такие как пористость, время деградации и механические свойства, можно регулировать для различных применений.

Свойства гидрогелей

Гидрогели в качестве биоматериалов обладают рядом преимуществ, среди которых эластичные свойства, способность к набуханию, возможность наполнения неорганической составляющей (например, фосфатами кальция), возможность использования 3D-печати. Рассмотрим все по порядку.

Механические свойства гидрогелей являются важными параметрами, которые необходимо учитывать при создании гидрогелей для биомедицинского применения, поскольку в медицине механические свойства имеют большое влияние на поведение клеток в материале, а следовательно, на процесс восстановления костной ткани. Например, клетки,

Гидрогели на основе полиэтиленгликоля – одни из наиболее часто используемых и биосовместимых полимеров для биомедицинских применений, включая создание новых материалов для лечения дефектов костной ткани, систем доставки лекарственных средств, контактных линз. Важным преимуществом гидрогелей на основе полиэтиленгликоля является их способность деградировать в биологической среде. Это позволит один раз при операционном вмешательстве доставить материал к месту дефекта, после чего материал будет растворяться в среде организма при образовании новой костной ткани (так называемый регенеративный подход к лечению), что поможет избежать повторных операционных вмешательств. При обеспечении регенеративного подхода современные биоматериалы должны обеспечивать процесс сращения и замены имплантата новой натуральной костной тканью.

культивируемые на более жестких материалах, пролиферируют (размножаются путем деления) быстрее и мигрируют медленнее, чем те, которые культивируются на мягких подложках. Гидрогели можно растягивать для получения желаемой геометрии при имплантации, это важный фактор при лечении труднодоступных костных дефектов. При введении такой материал можно было бы сжать и доставить к месту дефекта, а плотное прилегание осуществлялось бы за счет упругих свойств и набухания гидрогелей. После снятия приложенной внешней нагрузки материалы на основе гидрогелей способны возвращать свою исходную форму, что видно на рис. 2.

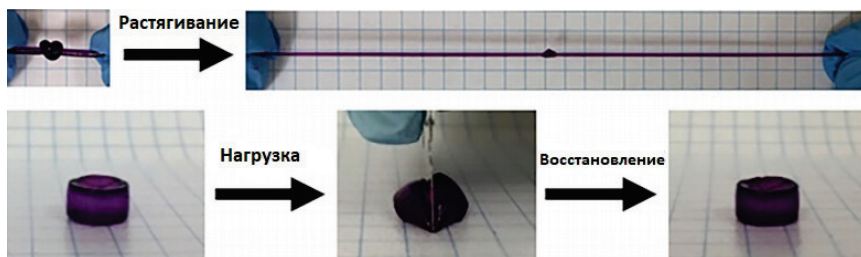
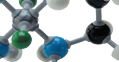


Рис. 2. Способность гидрогелей к растягиванию и восстановлению после нагрузки



Способность к набуханию – еще одно преимущество гидрогелей. Благодаря набуханию удастся полностью заполнить костный дефект, что облегчает лечение труднодоступных дефектов. Гидрогели – это уникальные трехмерные структуры, имеющие сшитую полимерную сеть, способную поглощать воду при погружении в нее. В процессе набухания происходит встраивание молекул воды между фрагментами полимера, что приводит к расширению сетки. Возможность контроля размеров и механических свойств гидрогеля при его набухании играет важную роль при дальнейшем ис-

пользовании материала. В нашей работе было показано, что степень набухания гидрогелей может варьироваться в широком диапазоне путем наполнения гидрогелей фосфатами кальция и изменения их состава. Так, за счет использования гидрогелей на основе полиэтиленгликоль-метакрилата (ПЭГМА) с меньшей сшивкой между молекулами возможно значительное увеличение способности к набуханию по сравнению с гидрогелями на основе полиэтиленгликоль-диакрилата (ПЭГДА), характеризующимися большей сшивкой за счет большего числа функциональных групп (рис. 3).

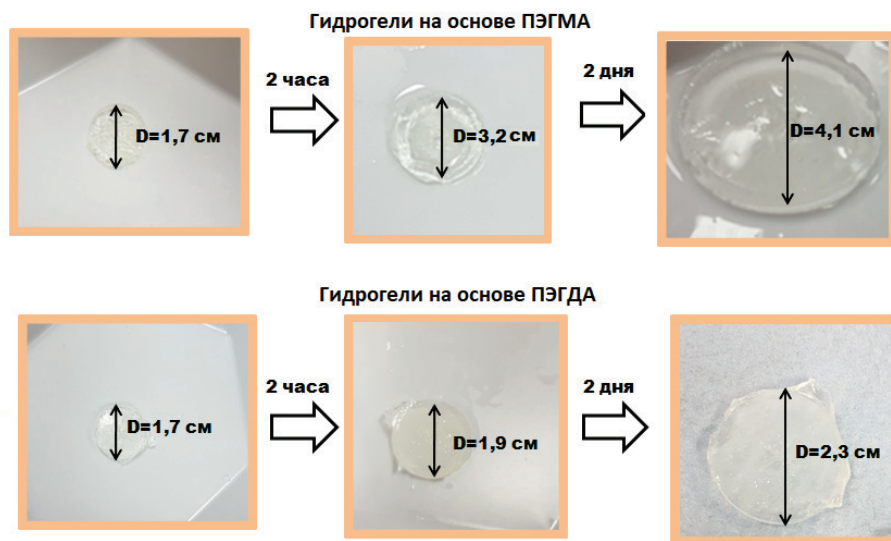


Рис. 3. Набухание гидрогелей на основе ПЭГМА и ПЭГДА

Возможность наполнения фосфатами кальция позволяет улучшить биоактивность таких материалов, увеличить прочность за счет армирования и контролировать процесс набухания. Возможной проблемой гидрогелей является низкая прочность. Эту проблему можно решить при наполнении гидрогелей слоистыми фосфатами кальция, такими как брусшит и октакальциевый фосфат, которые за счет большой удельной поверхности позволят эффективно армировать такой композиционный материал. Чрезмерное набухание гидрогелей ведет к

ухудшению прочностных свойств, что тоже можно предотвратить за счет уменьшения набухания гидрогелей при введении фосфатов кальция. Кроме того, как было сказано выше, фосфаты кальция являются основной составляющей костной ткани, и при включении фосфатов кальция в состав материала мы улучшаем его биологические характеристики, такие как биоактивность (т.е. способность материала инициировать образование костной ткани), биосовместимость и способность поддерживать адгезию клеток.

Применение 3D-печати для получения гидрогелей

3D-печать, которая также известна как аддитивное производство, представляет собой современный метод получения материалов с желаемым строением путем послойного построения структуры, смоделированной на компьютере. С помощью этой технологии возможно без использования пресс-форм получать сложные конструкции, которые не могут быть изготовлены с использованием обычных методов.

Технологии 3D-печати активно применяются в области создания новых biomaterialов, что объясняется жесткими требованиями к таким материалам. Во-первых, при имплантации не должны возникать тяжелые воспалительные реакции. Во-вторых, каркас печатного biomaterialа представляет собой шаблон, который обеспечивает адгезию клеток и направляет образование ткани, поэтому архитектура имплантата должна быть четко определена. При использовании традиционных подходов к получению biomaterialов невозможно достичь той сложности конструкции, какой обладают костная ткань и органы. По этой причине методы 3D-печати играют важную роль в создании новых biomaterialов для регенерации костной ткани. Оптимизация взаимодействия клеток с создаваемым материалом имеет решающее значение при создании костного имплантата, и путем подбора архитектуры можно настраивать жесткость напечатанных структур для увеличения прикрепления клеток к материалу, что значительно улучшит процесс восстановления натуральной костной ткани. При использовании 3D-печати возможно создание материала со сложной архитектурой, что важно для обеспечения osteoconductive свойств biomaterialа и позволит изготавливать материалы индивидуально для каждого пациента.

Гидрогели на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля (такие как ПЭГМА и ПЭГДА) могут быть получены при реакции радикальной фотополимеризации, которая лежит в основе стереолитографической 3D-печати. Для

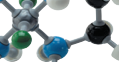
образования гидрогеля на основе этих мономеров необходимо наличие фотоинициатора, который при воздействии ультрафиолетового облучения способен распадаться на радикалы и инициировать процесс фотополимеризации. Среди всех методов трехмерной печати метод стереолитографии наиболее широко используется во всем мире и обладает высокой разрешающей способностью, составляющей 50 мкм, что меньше толщины человеческого волоса. Данный метод основан на послойном затвердевании в заданных точках жидкости, которая содержит фотополимеризующийся мономер, фотоинициатор и в малых количествах другие добавки (ПАВ, красители и т.д.). Затвердевание жидкости происходит в результате реакции фотополимеризации при воздействии источника излучения (обычно в ультрафиолетовом диапазоне). В большинстве процессов стереолитографии для достижения требуемого разрешения печати необходимо применение поглотителей света, которые уменьшают проникновение света и ограничивают глубину полимеризации. Процесс стереолитографии состоит из следующих стадий (рис. 4а):

1) Изначально платформа расположена на расстоянии высоты одного слоя печатной структуры в емкости, содержащей фотосуспенсию, состоящую из жидкого фотополимера, фотоинициатора и иногда других добавок.

2) УФ-лазер создает слой смоделированной на компьютере структуры путем селективного отверждения фотосуспензии. Лазерный луч фокусируется по заданной траектории с помощью набора зеркал. После этого платформа поднимается на высоту одного слоя смоделированной структуры.

3) Затем процесс повторяется слой за слоем до тех пор, пока не будет получена заданная структура. В конце полученный материал промывают для удаления непрореагировавшего мономера.

При создании материала с помощью 3D-печати на первом этапе необходима



разработка трехмерной модели прототипа. Компьютерная модель предварительно подготавливается с помощью специального программного обеспечения. Так как печать идет послойно, то после моделирования

заданной архитектуры осуществляется разбивка модели на тонкие слои, затем информация отправляется на цифровое устройство для печати, которое создает структуру с заданной архитектурой (рис. 4б).

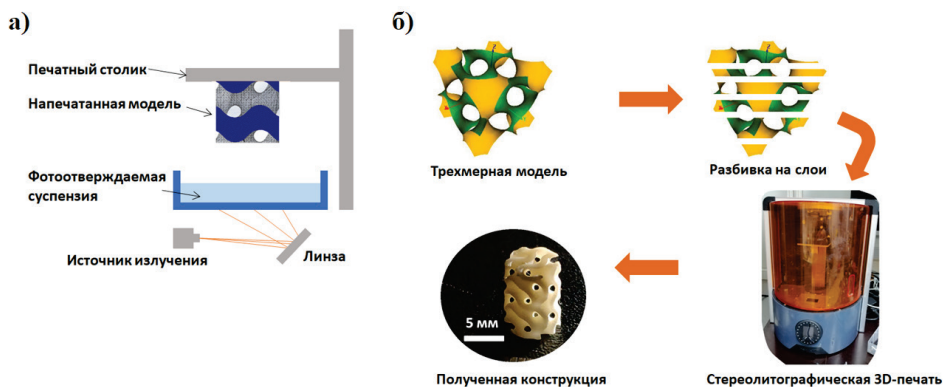


Рис. 4. Принцип действия стереолитографического 3D-принтера (а) и процесс создания конструкции со сложной архитектурой при использовании стереолитографического метода 3D-печати (б)

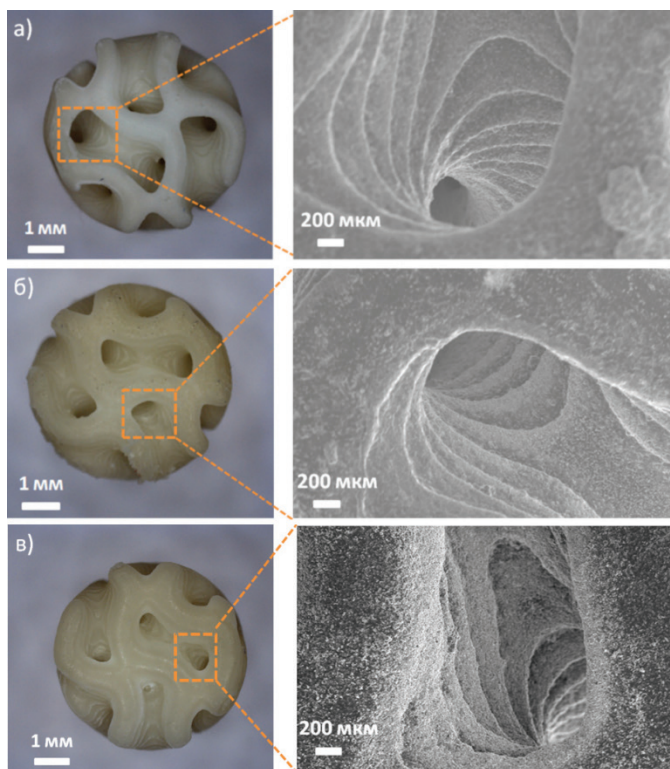


Рис. 5. Макро- и микрофотографии биокompозита на основе гидрогелей, которые были напечатаны на стереолитографическом 3D-принтере с временем засветки слоев: а) 2 секунды, б) 3 секунды, в) 4 секунды

Важным этапом является процесс построения модели и поиск оптимальной архитектуры печатаемого материала. Варьируются такие параметры, как пористость, размер пор, проницаемость. Следует учитывать, что при увеличении пористости материала ухудшаются его прочностные характеристики. Поиск архитектуры биоматериала направлен на обеспечение компромисса между наибольшей пористостью и приемлемыми механическими характеристиками (прочностью и жесткостью). На основе экспериментов было установлено, что для биоматериала оптимально содержание пор около 80% по объему. За счет изменения параметров печати возможно варьировать жесткость и пористость материала. Так, при изменении времени засветки одного слоя возможно увели-

чение размера пор в печатном материале, что хорошо видно при рассмотрении материала на оптическом и на растровом электронном микроскопе (рис. 5). 3D-печатать на данный момент – безальтернативный метод получения материалов с заданной архитектурой, что очень важно при создании биоматериалов с точки зрения регенеративного подхода к лечению. Таким образом, благодаря уникальным характеристикам, возможности настройки свойств за счет наполнения или использования различных мономеров, возможности применения аддитивных технологий гидрогели являются перспективными материалами в медицине, включая восстановление костных дефектов, и могут найти свое применение для поддержания здоровья и улучшения жизни людей.

Статья основана на материалах публикаций автора:

1. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушито и октакальциевым фосфатом. // Известия АН. Серия химическая. – 2020, № 7, с. 1601–1603.
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринев С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Марганец-содержащие кальцийфосфатные материалы: синтез и свойства. // Неорганические материалы. – 2020, т. 56, № 7, с. 1–8; doi: 10.31857/S0002337X20070052.
3. Preobrazhenskiy I.I., Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Shibaev A.V., Putlyaev V.I. DLP printing of hydrogel/calcium phosphate composites for the treatment of bone defects. // Open Ceramics. – 2021, № 6, 100115.

Литература

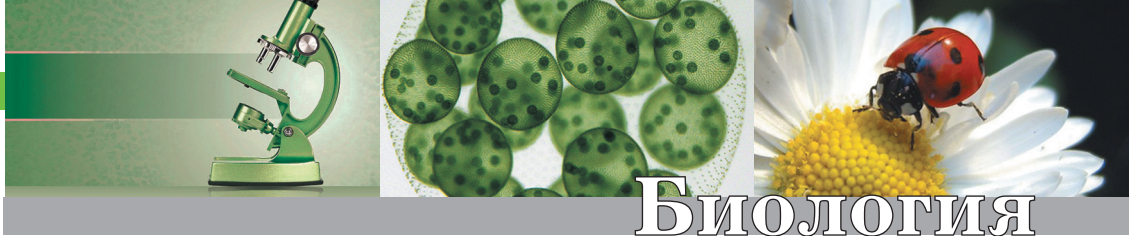
1. Zhang Y., An D., Pardo Y., Chiu A., Song W., Liu Q. et al. High-water-content and resilient PEG-containing hydrogels with low fibrotic response. // Acta biomaterialia. – 2017, № 53, p. 100–108.
2. Ullah F., Othman M.B.H., Javed F., Ahmad Z., Akil H.M. Classification, processing and application of hydrogels: A review. // Materials Science and Engineering: C. – 2015, № 57, p. 414–433.
3. Zhu W., Ma X., Gou M., Mei D., Zhang K., Chen S. 3D printing of functional biomaterials for tissue engineering. // Current opinion in biotechnology. – 2016, № 40, p. 103–112.

Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

Правило испытания. Если от нового вещества вы ожидаете эффекта «эликсира молодости», это не значит, что подопытные кролики разделяют ваше мнение.

Контрправило.

1. В защиту своей теории всегда можно провести достаточное количество экспериментов.
2. И вообще, кто их спрашивает, этих кроликов!



Семенов Илья Андреевич

Учащийся 10 класса МАОУ г. Владимира «Гимназия №35»

Мишулин Артем Александрович

*Аспирант института биологии и экологии ВлГУ, учитель биологии
МАОУ г. Владимира «Гимназия №35»*



Удивительные миксомицеты: «пришельцы из космоса», биоробот и лекарства будущего

Совсем рядом с нами – в соседнем лесу или на заросшем лугу – живут поразительные существа. Кто-то вообще не знает об их существовании, кто-то слышал лишь легенды и слухи, не имеющие ничего общего с действительностью... Знакомьтесь: миксомицеты!

Простейшие организмы, в которых резко не выразились ещё ни растительная, ни животная жизнь...

Ю.О. Александрович

Мы переходим от науки к почти что научной фантастике. Из Далласа в штате Техас пришло сообщение об обнаружении семи так называемых «сгустков». Все они представляют собой бесформенную дрожашую массу и были найдены во дворах местных жителей...

*Из новостного видеосюжета канала
NBC от 29 мая 1973 года*

Многие люди убеждены, что все одноклеточные организмы обладают микроскопически малыми размерами. Чаще всего это действительно так: большинство простейших, одноклеточных водорослей, бактерий не рассмотреть без использования специальной оптической техники – сильной лупы или микроскопа. Но так бывает не всегда. Можете ли вы представить себе живую медленно пульсирующую и ползающую клетку размером в несколько десятков квадратных сантиметров? В существование подобного верится с трудом. А между тем, такое чудо нередко можно заметить во время прогулки по лесу или парку – на пнях, поваленных стволах деревьев или моховых кочках. Название этого чуда природы – **миксомицеты**.

Миксомицеты, или **собственно слизевики** (Mycetozoa, Mucogasteromycetes) – очень необычные эукариотические организмы, объединяющие в своей биологии признаки грибов (размножение и расселение с помощью спор) и животных (подвижность и способность к фагоцитозу) и как бы стоящие на границе между несколькими царствами живой природы. Немецкий учёный Генрих Антон де Бари, впервые подробно описавший особенности репродукции и развития этих организмов, придумал для них название «Mycetozoa», что можно перевести с латыни как «грибоживотные».

В жизненном цикле миксомицетов сочетаются несколько стадий: вегетативная (трофическая), расселительная и покоящаяся. Вегетативная стадия представлена напоминающим сгусток слизи (отсюда и второе название миксомицетов – слизевики) многоядерным **плазмодием**

(рис. 1), способным к пульсации, медленному передвижению (до 5–6 мм в час) и захвату мелких пищевых частиц (бактерий, почвенных дрожжей и водорослей) путём фагоцитоза. Плазмодии миксомицетов нередко ярко окрашены разнообразными пигментами – в белый, жёлтый, персиковый, розовый, сиреневый цвета. Окраска плазмодия постоянна для каждого вида, но на её интенсивность большое влияние оказывают различные факторы окружающей среды (температура, освещение, кислотность субстрата и др.). Вегетативная стадия слизевиков обладает положительными трофо- (движение в направлении пищи), гидро- (перемещение в направлении большей влажности) и реотаксисами (движение в направлении, противоположном току жидкости) и отрицательным фототаксисом (перемещение к менее освещённому участку; во время образования спороношений отрицательный фототаксис сменяется положительным). Питание миксомицетов осуществляется путём поглощения плазмодием растворённых питательных веществ и захвата пищевых частиц ложноножками. Размеры плазмодия миксомицетов колеблются в очень широких пределах – от микроскопически малых до нескольких квадратных метров в диаметре. Плазмодии настоящих слизевиков могут считаться самыми крупными одноклеточными организмами, встречающимися в природе. При этом облик плазмодия настолько необычен и даже фантастичен для непосвящённого человека, что в новостях порой мелькают сюжеты о нашествии «космических пришельцев», оккупировавших дачные посёлки.



Рис. 1. Плазмодии миксомицетов



Рис. 2. Разнообразие спорофоров миксомицетов: эталий ретикулярии дождевиковидной (*Reticularia lycoperdon* Bull.), плазмодиокарп гемитрихии змеевидной (*Hemitrichia serpulula* (Scop.) Rostaf.), спорангии стемонитиса осевого (*Stemonitis axifera* (Bull.) T. Macbr.)

Развитие вегетативных тел миксомицетов чаще всего происходит в тёмных увлажнённых местах. При определённых условиях плазмодии выползают на поверхность субстрата и формируют разнообразные по размерам, форме и окраске спороносные структуры (**спорофоры, спорокарпы**) – **спорангии, эталии, псевдоэталии, плазмодиокарпы** (рис. 2), которые служат для образования спор и являются расселительной стадией слизевиков. Внешний облик некоторых спорофоров миксомицетов несколько напоминает плодовые тела дождевиков. Поэтому долгое время учёные рассматривали миксомицеты как особый отдел в царстве Грибы. Однако, если у настоящих грибов в типичном случае споры прорастают гифами мицелия (грибницей), то у миксомицетов из спор развиваются клетки, похожие на амёб (**миксамёбы**) или жгутиковых протистов (**зооспоры**). Эти клетки могут попарно сливаться друг с другом, образуя зиготу, которая даёт начало новому плазмодию (иногда плазмодий развивается из миксамёбы без слияния клеток). Далее жизнен-

ный цикл повторяется. При неблагоприятных условиях среды плазмодий миксомицетов может переходить в покоящееся состояние и превращаться в **склероций**, сохраняющий жизнеспособность до нескольких десятков лет.

В настоящее время миксомицеты рассматриваются учёными как самостоятельный класс Мухомycetes в рамках надцарства (супергруппы) **Amoebozoa**, и являются эволюционными родственниками такого всем известного одноклеточного организма, как обыкновенная амёба. В последние годы появились новые подходы к систематике этой группы организмов. Если раньше при определении родственных связей между порядками, семействами и родами миксомицетов во главу угла ставились особенности их морфологии, то сегодня система миксомицетов базируется на данных молекулярно-генетического анализа.

Миксомицеты распространены повсеместно: их можно встретить в холодных тундрах и раскалённых пустынях, в темнохвойной тайге и широколиственном лесу, в степях и непроходимых

джунглях. Многие виды миксомицетов являются космополитами и встречаются на нескольких материках, но некоторые представители миксогастрид, особенно виды, обитающие в тропиках и пустынях, часто имеют ограниченные ареалы. Согласно последним сведениям, микологами описано около 1100 видов миксомицетов, из которых на территории России встречаются более 450¹.

В средней полосе России наибольшее разнообразие миксомицетов наблюдается в лесах, где их можно обнаружить с ранней весны до поздней осени (а отдельные виды слизевиков образуют спорокарпы и в зимний период). Развиваются миксомицеты на самых разнообразных субстратах – гниющей древесине, лесной подстилке, мхах, коре деревьев, плодовых телах шляпочных и трутовых грибов, помёте растительноядных животных. При этом на одной единице субстрата могут «сожительствова́ть» несколько видов слизевиков: в литературе описаны случаи обнаружения на одном старом пне или поленище дров до нескольких десятков видов миксомицетов! Особую группу составляют так называемые **нивальные миксомицеты** – их спорофоры образуются на траве, стеблях кустарничков и листовом опаде ранней весной рядом с тающим снегом; наибольшее разнообразие подобных видов встречается на высокогорных альпийских и субальпийских лугах.

Обнаружить многие виды миксомицетов в природе довольно легко благодаря крупным (до нескольких десятков сантиметров в диаметре), ярким спорофорам. Миксомицеты с мелкими размерами спороношений нередко образуют их очень массово, что также позволяет заметить данные виды во время прогулки по лесу или парку. Помимо поиска спорофоров миксомицетов в

полевых условиях для выявления и описания их видового разнообразия используется также лабораторный метод «влажных камер». Суть метода заключается в том, что в природе происходит сбор образцов субстратов (кусочков древесины и коры, листового опада и пр.), которые затем помещаются в чашки Петри на смоченную водой фильтровальную бумагу. Через некоторое время из покоящихся стадий миксомицетов, находящихся в субстрате, образуются плазмодии, приступающие к формированию спороношений.

Типичный, и, пожалуй, самый известный представитель миксомицетов, обнаруживающийся в наших лесах, – **ликогала древесинная** (*Lycogala epidendrum* (L.) Fr.) (рис. 3). Её шаровидные, вначале кораллово-розовые, а позднее буреющие спорофоры, диаметром до полутора сантиметров, нередко густо «обсыпают» пни и валежник в лиственных и хвойных лесах. Если надавить на ещё не созревший спорофор ликогалы, он лопнет, и из него вытечет розоватая жидкость. За эту особенность в народе издавна ликогалу называли «волчьим молоком». Созревшие же спорокарпы этого миксомицета очень похожи на миниатюрные грибы-дождевики. После созревания споровой массы оболочка (перидий) спорофора вскрывается и происходит рассеивание спор. Ещё одним очень известным видом миксомицетов является **фулиго гниlostный** (*Fuligo septica* (L.) F.H. Wigg.) (см. рис. 3). Объёмные, пенистые, ярко окрашенные плазмодии и спорофоры-этели этого слизевика нередко можно встретить не только в природе, но и в городской черте – в парках, на лужайках, в оранжереях. Часто в природе обнаруживаются миксомицеты родов **стемонитис** (*Stemonitis*), **трихия** (*Trichia*), **арцирия** (*Arcyria*).

¹ Bortnikov F.M. Myxomycetes of Russia: a history of research and a checklist of species. / F.M. Bortnikov, A.V. Matveev, V.I. Gmoshinskiy et al. // Karstenia. 2020. №58 (2). – P. 316-373.



Рис. 3. Ликогала древесинная (*Lycogala epidendrum* (L.) Fr.) и фулиго гнилотный (*Fuligo septica* (L.) F.H. Wigg.)

В настоящее время вокруг миксомицетов накопилось немало слухов и домыслов. В Интернете можно найти видеоролики, в которых эти организмы наделяются канцерогенными и мутагенными свойствами, а также называются причинами многих заболеваний – от кожных сыпей до онкологии. На самом деле, всё это – не более чем выдумки. Никаких смертельно опасных для человека свойств у миксомицетов не обнаружено (правда, стоит отметить, что их споры могут стать причиной аллергии). В природе миксомицеты играют большую роль в круговороте веществ и регуляции численности почвенных микроорганизмов, а также являются важными звеньями в пищевых цепях.

Сегодня миксомицеты – один из самых популярных объектов для различных лабораторных исследований. Активное изучение этих организмов позволило обнаружить у них ряд очень интересных, зачастую полезных с практической точки зрения качеств. Миксоми-

цеты – важные модельные объекты для изучения самых разнообразных генетических, биохимических и биофизических процессов и явлений; исследование этих организмов играет большую роль в разрешении ряда проблем эволюции, систематики, экологии и биогеографии грибов и простейших. Среди миксомицетов наиболее излюбленным объектом лабораторных испытаний является вид **физарум многоглавый** (*Physarum polycephalum* Schwein.). Широко известны работы Тошиюки Накагаки, японского биолога из университета Хоккайдо, доказавшего в серии экспериментов, что *Physarum polycephalum* может «решать головоломки», например, передвигаясь к пище, самостоятельно «находить» выход из лабиринта, выбирая для этого кратчайший из возможных путей (рис. 4). На основе исследования особенностей этого вида слизевиков учёные сконструировали биоробота, способного передвигаться, подчиняясь движениям плазмодия миксомицета.

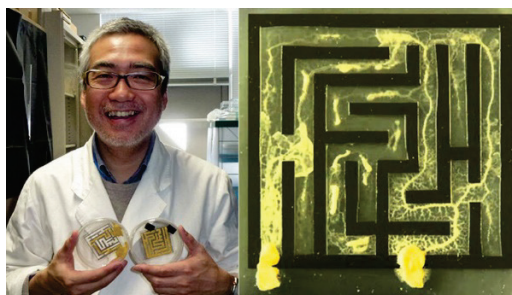


Рис. 4. Тошиюки Накагаки и лабиринт с плазмодием *Physarum polycephalum* Schwein. (фотографии из открытых Интернет-источников)

А ещё миксомицеты – перспективные организмы для нужд биотехнологии. Установлено, что ряд видов миксомицетов вырабатывают вещества, обладающие антиоксидантными, противоопухолевыми и антибиотическими эффектами². В будущем подобные химические соединения могут стать основой нового поколения высокоэффективных лекарственных средств. Также миксомицеты рассматриваются в качестве продуцентов биотоплива и биоиндикаторных организмов. Сплошная польза!

В настоящее время разнообразие миксомицетов на территории России изучено очень неравномерно; наряду с регионами, для которых составлены объёмные видовые списки миксомицетов, есть территории, о которых подобная информация полностью отсутствует. Поэтому изучение разнообразия миксомицетов в разных уголках страны – весьма актуальная задача. В 2019 году мы выполнили работу, связанную с изучением разнообразия миксомицетов Владимирской области. При этом нас интересовала очень специфическая группа слизевиков, а именно виды, которые способны образовывать и сохранять спороношения в зимний период – с конца ноября по март. Ранее данная фенологическая группа миксомицетов в регионе не изучалась. Однако зимой 2019–2020 гг. сложились очень благоприятные условия для организации подобной работы, поскольку устойчивый снежный покров на изучаемой территории сформировался лишь во второй половине декабря, а к началу марта снег уже растаял, и проводить полевые наблюдения можно было без помех.

Поиск и сбор спорокарпов зимних видов миксомицетов мы осуществляли на трёх пробных площадках 100×100 метров, заложенных в окрестностях деревни Лобаново Судогодского района Владимирской области. Площадки отличались друг от друга типами растительности (осинник, сосняк с примесью мелколиственных

пород, елово-сосновый лес с примесью мелколиственных пород). Определение видов проводили по внешним признакам спороношений (тип и размеры спорофора, окраска перидия, наличие в покровах извести и пр.) и особенностям внутренних структур спорофора – капиллиции (особые нити и трубочки внутри спорокарпа, служащие для разрыхления споровой массы) и спор – с помощью световой микроскопии. В ходе исследований было собрано 120 образцов спорокарпов миксомицетов. Камеральная обработка данных показала, что найденные образцы относятся к 36 видам слизевиков (1 класс, 4 порядка, 7 семейств и 20 родов). При этом ряд видов (*Badhamia versicolor* Lister, *Diderma umbilicatum* Pers., *Physarum spectabile* Nann.-Bremek., Lado et G.Moreno, *Siphoptychium reticulatum* Leontyev, Schnittler & S.L. Stephenson, *Trichia lutescens* (Lister) Lister) оказались новыми для территории Владимирской области. Виды *Physarum spectabile* и *Siphoptychium reticulatum* представляют особый интерес, поскольку они относительно недавно были обнаружены на территории России, и данные находки являются одними из первых экземпляров этих видов миксомицетов собранных на территории страны. Некоторые из обнаруженных образцов миксомицетов были определены до рода и переданы для молекулярно-генетического анализа в лабораторию систематики и географии грибов Ботанического института им. В.Л. Комарова Российской академии наук. Все загербаризированные экземпляры миксомицетов были отправлены для хранения и изучения в гербарий миксомицетов кафедры микологии и альгологии Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; мы выражаем искреннюю благодарность старшему преподавателю данной кафедры, кандидату биологических наук Владимиру Ивановичу Гмошинскому за ценные консультации и помощь в идентификации образцов.

² Борзов Н. Умная слизь в XXI веке: кто такие миксомицеты, зачем и для чего их изучать? – <https://biomolecula.ru/articles/umnaia-sliz-v-xxi-veke-kto-takie-miksomitsety-zachem-i-dlia-chego-ikh-izuchat>



Медицина



Степанова Дарья Константиновна

Ученица 10 класса ГБОУ Школа №2065. Научный руководитель работы – к.х.н. Любовь Николаевна Оболенская

Наносеребро для спасения спасателей

Серебро давно доказало свою антибактериальную активность. Но одно и то же вещество может по-разному вести себя в разных формах. В статье рассказывается о получении наночастиц серебра и успешном медицинском использовании геля на их основе.

В быту часто встречаются ожоги I и II степени, а при сложных пожарах и ДТП – II степени. Ожоги II степени тяжести сопровождаются отслоением эпидермиса, разрушением тканей, нарушением осмотического давления. Они всегда инфицированы. Совершенствование средств для лечения ожогов II степени тяжести показалось нам наиболее актуальным и, одновременно, реалистичным, поскольку ожоги I степени не требуют лечения, а терапия ожогов III–IV степени сложна, многокомпонентна и осуществляется в стационаре.

Недостаток наиболее популярного среди сотрудников экстренных служб противоожогового средства – гидрогеля «Апполо» – то, что в качестве антисептика в нём используется иодовидон. Это вещество обладает плохо переносимыми органолептическими свойствами (имеет резкий запах) и достаточно часто вызывает аллергические реакции.

Мы решили попробовать заменить этот компонент наночастицами серебра. Основной идеей было получить новые противоожоговые гидрогели, превосходящие известные аналоги по эффективности и органолептическим свойствам, впервые совместив в одном реагенте (декстрани) функции стабилизатора наночастиц Ag и средства, ускоряющего регенерацию тканей. Мы обнаружили так называемый «полисахаридный» метод синтеза наносеребра. В нём мальтодекстрин одновременно выступает в роли восстановителя и стабилизатора наночастиц. Чтобы реагент, используемый как восстановитель и стабилизатор, способствовал также регенерации повреждённых тканей, мы заменили мальтодекстрин на «резервный» полисахарид декстран (согласно [1], окисленный декстран ускоряет регенерацию тканей ожоговой раны).

Задачи, которые перед нами стояли:

- Найти подходящую «базовую» методику синтеза.

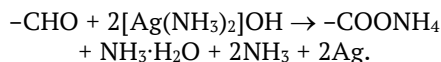
- Провести по ней синтезы, охарактеризовать продукты; в случае обнаружения непригодности этой методики для нашей цели найти другую. Повторять итерации, пока не найдём оптимальную «базовую» методику.

- Варьируя параметры синтеза, получить серии образцов; охарактеризовать их оптические свойства и микроморфологию; установить корреляции «синтез-структура-свойства».

- Найти условия направленного синтеза наносеребра, стабилизированного декстраном, с заданными свойствами.

Электромагнитные, оптические и каталитические свойства наносеребра, а также его биосенсорная или биологическая активность сильно зависят от формы и/или размера наночастиц. Это привело к развитию множества синтетических методов для лучшего контроля морфологии и размера. Наиболее широко используемым методом синтеза является химическое восстановление Ag^+ в растворе с использованием восстановителей, способных одновременно выступать в роли стабилизаторов (таких как цитрат натрия, глюкоза, формамид и

другие). Фрагмент схемы ОВР, лежащей в основе синтеза:



Первоначально восстановление различных комплексов Ag^+ приводит к образованию атомов Ag, за которым следует агрегация в олигомерные кластеры. Эти кластеры в конечном счёте приводят к образованию наночастиц Ag. Когда частицы Ag меньше длины волны видимого света, растворы имеют жёлтый цвет с интенсивной полосой в диапазоне 380–400 нм. Эта полоса приписывается коллективному возбуждению электронного газа в частицах с периодическим изменением электронной плотности на поверхности (поверхностное поглощение плазмонов) [2]. Электроны в наночастицах благородных металлов могут свободно перемещаться, создавая полосы плазмонного резонанса, положение и интенсивность которых зависят от формы и размера наночастиц. Такие наноструктуры проявляют множество полезных свойств.

Образцы для исследования были получены разными способами, включающими 10-минутную ультразвуковую обработку (табл. 1).

Табл. 1. Исследуемые образцы

№	Восстановитель	Среда
1	мальтодекстрин	NaOH
2	мальтодекстрин (30 : 1 – по отношению к количеству AgNO_3) и декстран (2 г) в составе реополиглюкина	NaOH
3	декстран в составе реополиглюкина	NaOH
4	глюкоза, стабилизатор декстран (3 : 1), серебро промежуточно осаждается на сосуд или стакан в виде плёнки	-
5	декстран (16 : 1)	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$
6	декстран (32 : 1)	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$
7	декстран (64 : 1)	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$

Сонохимический полиглюкановый способ

Первым делом мы научились получать сонохимическим (т. е. с помощью ультразвука) полиглюкановым способом [3] наночастицы Ag

сферической формы с узким распределением по размерам. Отдельные иллюстрации синтеза гидрозоля Ag приведены на рис. 1.



Рис. 1. Синтез золя наносеребра по первой методике

После этого из золей были сделаны полиакрилатные гели (рис. 2) и записаны электронные спектры поглощения.

По данным электронной спектроскопии поглощения (рис. 3), добавление декстрана и полиакрилата натрия не влияет на морфологию наночастиц, т. к. пик плазмонного резонанса не смещается. Также видно, что при добавлении декстрана интенсивность полосы поглощения увеличивается. Обнаруженная стабилизация нано-Ag самим полиакрилатом натрия хорошо согласовывалась с данными работы [4].



А



Б

Рис. 2. Порция полиакрилата натрия для записи фонового спектра (А), перенос в кювету пробы золя серебра (Б)

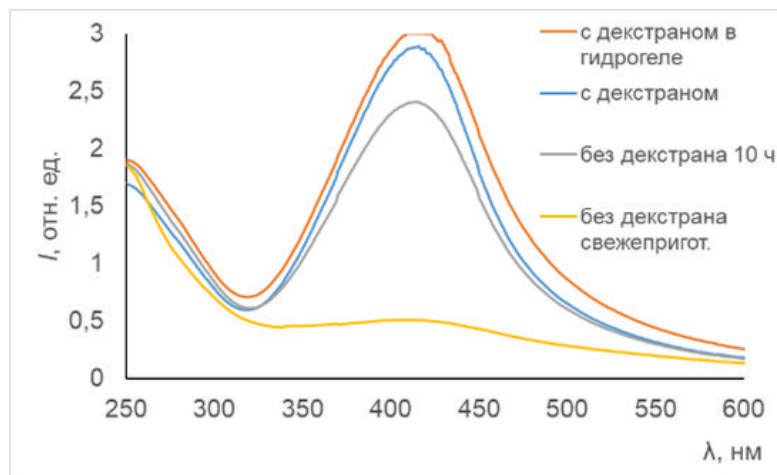


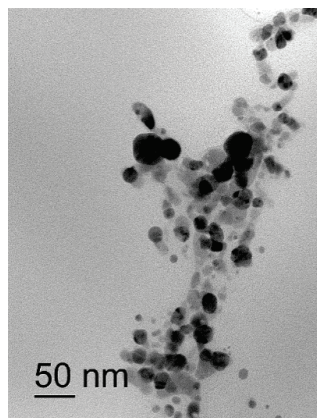
Рис. 3. Электронные спектры поглощения гидрозолей и гидрогеля Ag

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), наночастицы сферичны и имеют узкое распределение по размерам: от 14 до 24 нм (рис. 4а). Основная фракция – от 18 до 21 нм. Данные сканирующей зондовой

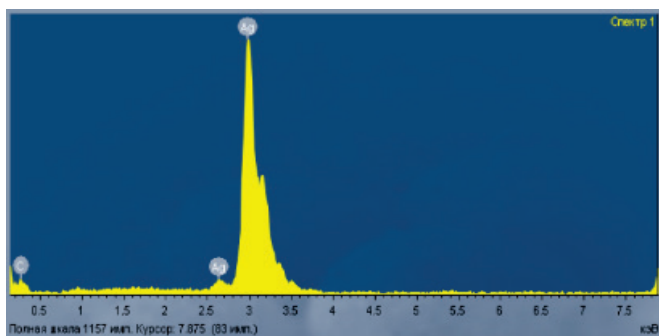
микроскопии находятся в приемлемом соответствии с данными ПЭМ. На спектре, полученном (одновременно с ПЭМ) с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) видны полосы, соответствующие серебру, что доказывает

его присутствие в наночастицах. С другой стороны, полос хлора не видно, что

доказывает отсутствие его атомов в наночастицах (рис. 4б).



А



Б

Рис. 4. Пример данных ПЭМ (для образца 1): изображение наночастиц (А) и данные РСМА для характерного участка поверхности частиц (Б)

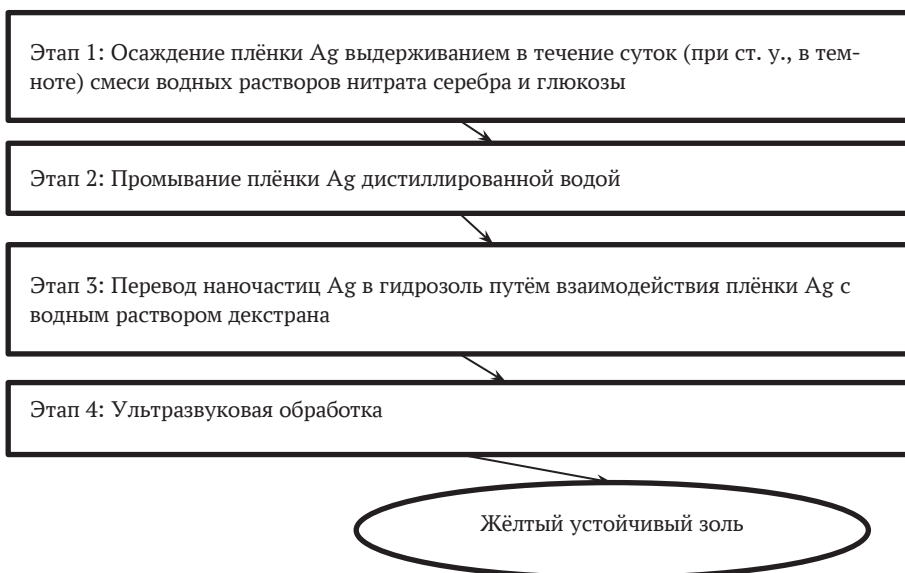
Декстран в данном случае не проявлял воспроизводимой восстановитель-

ной способности, значит, надо было пробовать другие методики.

Методика «через осаждение плёнки серебра»

Проводя синтез по методике из [5], мы обнаружили, что её можно видоизменить, введя этап осаждения плёнки Ag, её промывания и последующего перевода наночастиц из неё в золь совместным

действием декстрана и ультразвука. Синтез «высокочистого» золя Ag по методике «через осаждение плёнки Ag», мы делали по следующей схеме (применённой нами впервые):



Синтез по этой методике был недостаточно воспроизводим. Но этот этап

важен тем, что в ходе его отработки было обнаружено, что мы можем



сколько угодно смывать водой примеси, а потом «извлечь» раствором декстрана наночастицы качественно отмытого серебра (рис. 5).

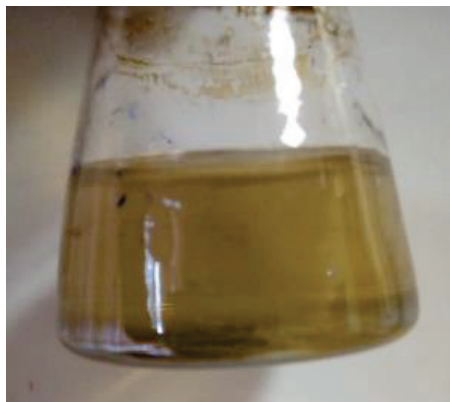
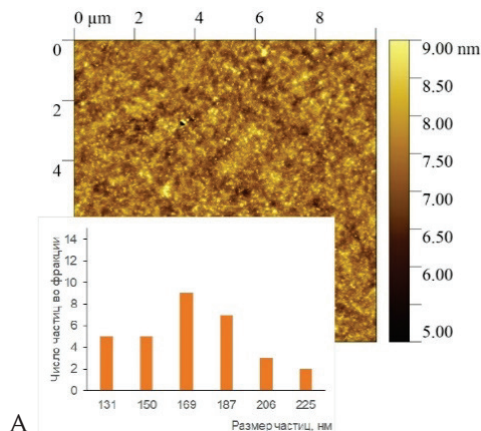
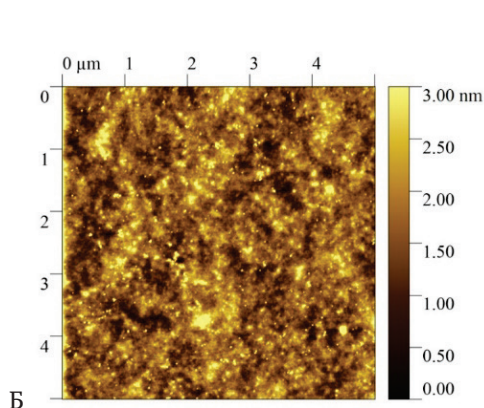


Рис. 5. Золь наносеребра, восстановленного глюкозой и стабилизированного декстраном

Образцы охарактеризованы методом электронной спектроскопии поглощения



А



Б

Рис. 7. Изображения характерных участков поверхности плёнки, полученной из образца 4, и гистограмма распределения частиц по размерам (врезка)

Однако воспроизводимость появления стабильной жёлтой окраски (указывающей

(рис. 6). Размытый максимум полосы поглощения плазмонного резонанса наносеребра в золе, полученном «через этап плёнки», находится около 430 нм, что подтверждает присутствие наночастиц Ag с формой, близкой к сферической.

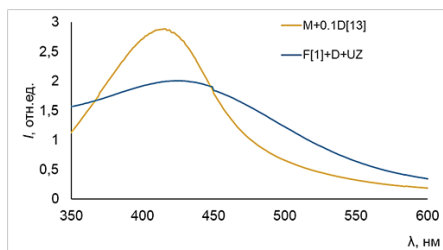


Рис. 6. Электронные спектры поглощения золя образца 1 (жёлтая линия) и образца 4 (голубая линия)

По данным сканирующей зондовой микроскопии (рис. 7), размеры частиц Ag в золе, полученном «через стадию плёнки», оказались истинно нанометровыми (от 92 до 107 нм).

на появление плазмонного резонанса, характерного для нано-Ag) была недостаточна.

Сонохимический метод синтеза из реактива Толленса

Далее мы провели серию хорошо воспроизводимых синтезов наносеребра по методике, близкой к описанной в [6]. Она состоит в «мягком» восстановлении серебра (I) из его аммиаката глюкозой при комнатной температуре (после

смешения нитрата серебра, нитрата аммония и гидроксида натрия в мольном соотношении 1,0 : 3,2 : 6,6).

Отличие синтеза образца 6 от исходной методики было в том, что реакционную смесь обрабатывали ультразвуком, а

вместо глюкозы добавляли декстран (в мольном отношении к AgNO_3 , равном

32 : 1). Через 10 минут появилась жёлтая окраска (рис. 8).

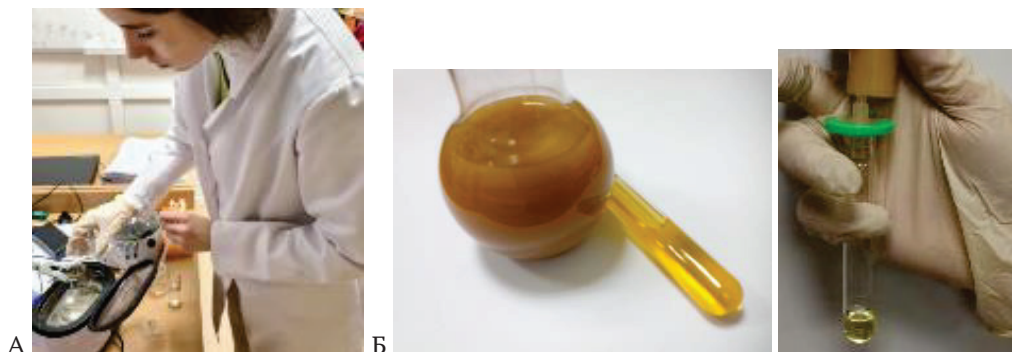


Рис. 8. Добавление раствора NH_4NO_3 в реакционную смесь (А); вид реакционной смеси через 30 мин ультразвуковой обработки и продавливание продукта через шприцевой фильтр (Б)

В ходе синтеза образовались агрегаты сахаридов, от которого продукт очистили фильтрованием¹. Отметим, что в этом случае наконец в полной мере проявилась эффективность декстрана и как восстановителя, и как стабилизатора².

Полученный золь образца 6 хранится при стандартных условиях около 3 суток. Далее, судя по спектрам (рис. 9), частицы

укрупнились и приблизились к стержнеобразным [3, 6]. Однако разрушения золя (укрупнения частиц до микронных размеров) не произошло, что видно по сохранению прозрачности всех образцов (рис. 9б). В присутствии же полиакрилатного гидрогеля окраска уже несколько месяцев остаётся жёлтой, значит никаких изменений морфологии частиц, вероятно, не происходит.

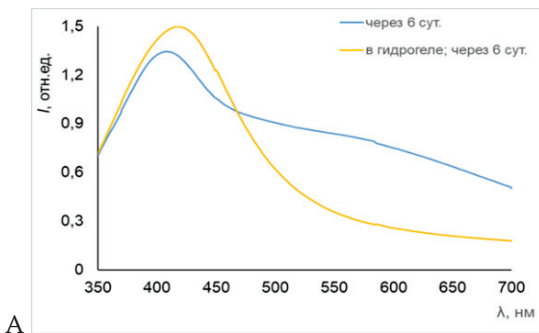


Рис. 9. Электронный спектр поглощения золя образца 6, стабилизированного смешением с полиакрилатом натрия, в сравнении с аналогом без полиакрилат-ионов (А) и вид коллоидов через 6 суток хранения при ст. у.: слева – с добавлением полиакрилата натрия, справа – без (Б)

Мы прошли, хотя и пунктирно, весь диапазон мольных соотношений декстрана и нитрата серебра: начиная с 16 : 1 (минимально необходимого для хоть

какого-то протекания ОВР; образец 5), и заканчивая 64 : 1 (достаточным для исчерпывающего восстановления всех катионов серебра, что подтверждено хло-

¹ Исследование этой фазы доступно по ссылке <https://disk.yandex.ru/i/MiadhongdFVWRA>.

² Иллюстрации его «работоспособности» объединены в видео по ссылке <https://disk.yandex.ru/i/kWpVAN5CeTqInw>.



ридной пробой; образец 7). Было обнаружено, что по мере увеличения количества декстрана увеличивается интенсивность полосы поглощения плазмонного резонанса в спектре готового образца, что отображено на гистограмме на рис. 10. Можно предположить, что это вызвано увеличением концентрации наночастиц Ag. Кроме того, при длительном хранении при ст. у. неизменную жёлтую окраску сохранил только образец 7, полученный с максимальным исходным количеством декстрана. Суммируя, можно сказать, что по мере увеличения количества декстрана улучшаются его восстановительные и стабилизирующие свойства.

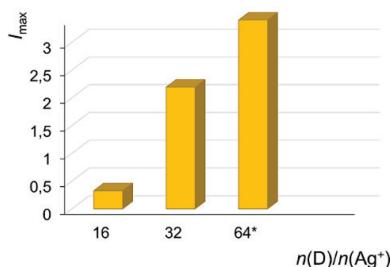


Рис. 10. Зависимость интенсивности полосы плазмонного резонанса от исходного количества декстрана

По данным сканирующей зондовой микроскопии, при увеличении количества



Рис. 12. Исходный вид ран

декстрана сначала появляются нанонити из его молекул, а далее они укрупняются (пример рельефа типичного участка плёнки из образца 6 приведён на рис. 11). Интересно, что нанонити чистого декстрана оказались расположены параллельно друг другу, а наночастицы Ag располагают их вокруг себя.

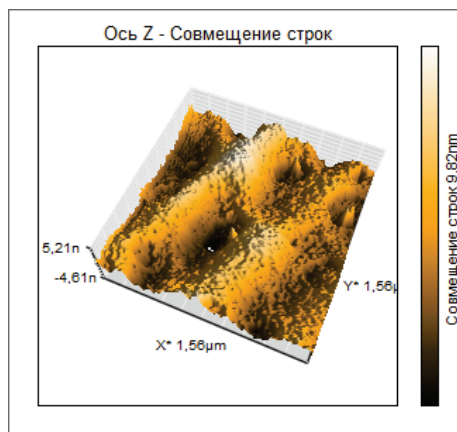


Рис. 11. Рельеф³ типичного участка плёнки из золя образца 6

Сформулировав оптимальную стратегию синтеза наносеребра для последующего использования в качестве функциональной основы противоожогового гидрогеля, мы перешли к испытаниям работоспособности полученных гелей (рис. 12–13).

³ Рельеф построен «совмещением строк», т. е. с усреднением результатов сканирования каждой строки слева направо и справа налево. Массив данных {x; y; z} для такого рельефа получают, построив сканируя выбранный участок зондом.



Рис. 13. Наложение салфетки с Ag-содержащим гидрогелем (А); вид через неделю: сверху – после наложения салфетки с наносеребром, снизу – с «Апполо» (Б)

Скорость заживления ожога II степени оказались примерно на 20 % больше (рис. 14), чем для прототипа –

гидрогелевых салфеток «Апполо» (при отсутствии их неприятного запаха).

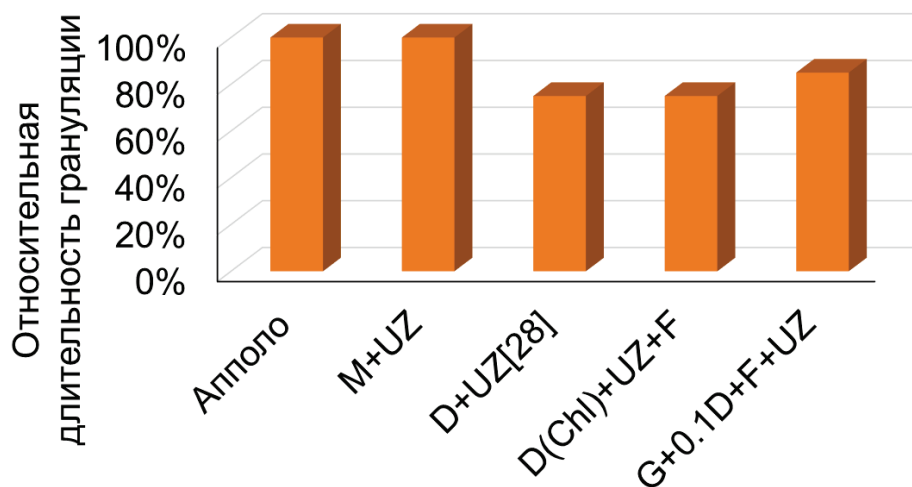


Рис. 14. Сравнение длительности заживления ожогов при использовании наших гидрогелей и коммерческого аналога

Итоги работы

В результате нашей работы обнаружено, что декстран хорошо восстанавливает Ag^+ при условии высокой степени чистоты и проведения реакции в аммиачном буфере (и, соответственно, координации Ag^+ с NH_3); по способности стабилизировать наночастицы Ag он превосходит мальтодекстрины и может, предположительно,

даже уменьшать размер уже сформированных частиц Ag. Разработана новая стратегия синтеза наносеребра, основанная на восстановлении Ag^+ и стабилизации наносеребра декстраном, которая позволяет сочетать в одном золе бактериостатический агент и средство для улучшения регенерации тканей (в терапии ожоговых ран). На основе



этих золей получены полиакрилатные гидрогели, при нанесении которых скорость как грануляции, так и эпителизации ожоговых ран II степени площадью 20–40 см² оказывается на 10–30 % больше, чем для прототипа – геля «Апполо».

В перспективе нам кажется целесообразным подобрать условия, при которых в присутствии золя Ag деструкция плазмид происходит, а в растворе сравнения – нет; а также подобрать параметры синтеза нано-Ag с максимальной способностью к деструкции плазмид.

Список литературы

1. Шкурупий В.А., Карпов М.А., Лузгина Н.Г. Влияние окисленного декстрана на репаративную регенерацию кожи после ожоговой травмы. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2012. № 5. С. 600–603.
2. Богатырёв В.А. и др. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом. // Саратов: СГУ им. Н. Г. Чернышевского, 2009. – 35 с.
3. Щербаков А.Б., Иванов В.К. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям. – М.: Изд-во МГУ, 2019. – 368 с.
4. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. № 2. С. 129–133.
5. Pettegrew C., Dong Z., Muhi M., Pease S., Mottaleb M.A., Islam R. Silver Nanoparticle Synthesis Using Monosaccharides and Their Growth Inhibitory Activity against Gram-Negative and Positive Bacteria. // ISRN Nanotechnology. 2014. 1–8. 10.1155/2014/480284.
6. Закатилова Е.И., Уянга Т., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Получение пленок серебра на высокопористой ячеистой керамике. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 95–97.
7. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц серебра при восстановлении глюкозой в водных растворах. // Journal of Siberian Federal University. 2009. С. 48–55.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Любимый металл – вольфрам

Вольфрам – это самый тугоплавкий металл, который имеет температуру плавления равную 3422 °С. Это свойство во многом определяет его широкое применение в технике. Вольфрам дарит всему миру свет, являясь основой нити накаливания в самой обычной лампочке, которая есть почти в каждом доме. Благодаря своей способности проводить электричество этот металл используется и при аргоно-дуговой сварке в качестве составляющей части электродов, то есть позволяет людям создавать разнообразные металлические изделия. Высокая тугоплавкость металла делает его идеальным конструкционным материалом для производства термоядерных реакторов, например, токамаков – за ним будущее мировой энергетики.

И, конечно, именно в честь вольфрама назван небезызвестный и, как мне кажется, гениальный сайт <https://www.wolframalpha.com/>, позволяющий школьникам не мучиться при решении систем уравнений из задач на молярные доли и среднюю молярную массу.

Андрей М.

Олимпиады



Марков Михаил Александрович

Куратор 10 класса Московской городской олимпиады по химии.
Учитель математики и химии в ГБОУ «Школа № 218». Аспирант
3 года факультета фундаментальной медицины МГУ имени
М.В. Ломоносова, старший по проверке турнира Ломоносова по
математике, проверяющий турнира Ломоносова по химии

Задачи LXXVII Московской олимпиады школьников по химии для 10 класса

Задачи Московской олимпиады школьников по химии для 10 класса традиционно не являются «гробовыми» и позволяют школьникам подготовиться к более трудным испытаниям следующего года. Приятно, что на олимпиаду 10 класса школьники ходят всё ещё ради удовольствия, а не только ради баллов для поступления в вузы. Впрочем, стоит отметить, к сожалению, что в текущем году школьники показали значительно более низкие результаты в 10 классе, нежели обычно. Возможно, это связано с усложнением задач, однако, вероятно, больший отрицательный вклад внесло дистанционное обучение.

Задача 1 (Автор – Марков М.А.)

Комплексное соединение **A**, состоящее из трёх элементов, является одним из самых широко известных соединений элемента **X** (массовая доля **X** – 57,94%, массовая доля одного из двух оставшихся элементов – менее 1%). По химическим свойствам **A** является довольно сильной кислотой и сильным окислителем. Вещество **A** образует кристаллогидраты (массовая доля воды составляет 17,48% или 13,71%, при этом число молекул кристаллизационной воды в этих кристаллогидратах отличается на 1).

1) Определите вещество **A** и состав его кристаллогидратов. Все ответы подтвердите расчетами.

2) Напишите уравнение реакции получения **A** из простого вещества **X**.

3) Взаимодействие **A** с различными соединениями приводит к получению комплексных соединений с новыми лигандами. Напишите одну из возможных реакций взаимодействия **A** с гидроксидом калия, если в результате получается соединение **B** (массовая доля **X** – 54,8%). Все ответы подтвердите расчётами.

4) Взаимодействие **A** с тиоцианатом (роданидом) калия приводит к образованию неустойчивого комплексного соединения **B**, которое разлагается на молекулярное соединение симметричного строения **Г** и комплексное соединение **Д** (массовая доля **X** в комплексном ионе –



62,94%). Определите соединения **В**, **Г**, **Д**, а также напишите уравнения всех описанных реакций. Все ответы подтвердите расчётами.

5) При невысоких температурах соединение **А** разлагается до бинарного соединения **Е**, сохраняя степень окисления элемента **Х**. Напишите уравнение реакции и приведите структурную формулу соединения **Е**.

6) С помощью соединения **Е** можно получить минеральную краску пурпурного цвета. Для этого соединение **Е** восстанавливают хлоридом олова (II). Напишите уравнение реакции и укажите вещество, являющееся минеральной краской.

Решение:

1) Рассуждать можно так. Пусть вещество **А** образует два кристаллогидрата – $A \cdot nH_2O$ и $A \cdot (n+1)H_2O$. Тогда молярная масса первого кристаллогидрата (с меньшим процентным содержанием воды) равна

$$18n : 0,1371 = 131,29n \text{ г/моль,}$$

а второго

$$18(n+1) : 0,1748 = 102,97(n+1) \text{ г/моль.}$$

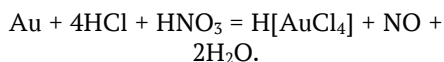
При этом молярная масса второго кристаллогидрата на 18 г/моль больше молярной массы первого, из чего следует, что

$$131,29n + 18 = 102,97n + 102,97,$$

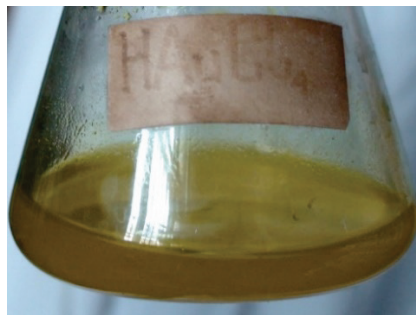
то есть $28,32n = 84,97$; $n = 3$. Отсюда получается примерная молярная масса **А** 340 г/моль.

Отсюда **Х** (по его массовой доле) – золото. Второй из элементов (содержание которого менее 1%) – скорее всего, водород, а значит, **А** – $H[AuCl_4]$. Кристаллогидраты – $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ и $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$.

2) Например:



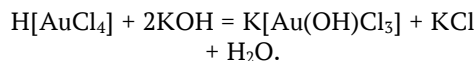
Возможны и другие реакции (действие хлорной воды на золото, например).



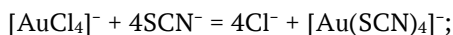
$H[AuCl_4]$ в растворе (фото Н.И. Морозовой)

3) Соединение **Б** (по расчету) – $K[Au(OH)Cl_3]$. Разумеется, не предполагалось, что ученики 10 класса знают хорошо химию комплексных соединений, однако в условии задачи было рассказано всё, что нужно знать для того, чтобы определить состав комплексной соли. Разумеется, замещение проходит не полностью, что подтверждается расчетом.

Реакция:

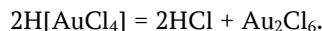


4) Уравнения реакций:



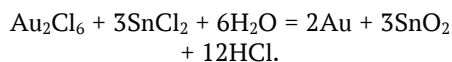
К сожалению, у большинства участников данная реакция вызвала затруднения. Тем интереснее им будет прочитать про родан (тиоцианоген).

5) Реакция разложения:



Основные проблемы вызвало написание Au_2Cl_6 . В основном, участники писали $AuCl_3$, что неверно.

6) Уравнение реакции:



Минеральной краской в данном случае является мелкодисперсное золото – «кассиев пурпур», а данная реакция – известный способ его получения.



Получение «кассиева пурпура» (фото Н.И. Морозовой)

Критерии:

1) Определение соединения **А** – 3 балла (без расчета – 0 баллов). Определение кристаллогидратов – по 1 баллу (без расчета – 0 баллов, суммарно 2 балла).

2) Реакция получения **А** – 2 балла.

Задача 2 (Автор – Марков М.А.)

Соединение **А** было получено Вёлером из неорганических веществ, что стало очередным аргументом против теории витализма (реакция 1). Из него можно получить важнейшие органические вещества. Например, в одну стадию можно получить углеводороды **Б**, **В**, **Г**, **Д** с одинаковой массовой долей углерода (реакции 2 – 5), при этом соединения **В** и **Г** являются изомерами. Из соединения **Б** (содержит на 2 атома углерода меньше, чем соединение **Г**) в одну стадию получают галогенуглеводород **Е** (реакция 6), в состав которого, кроме углерода и водорода, входит еще один элемент, массовая доля которого равна 40,11%. Одним из продуктов гидрирования **Б** (реакция 7) является соединение **Ж**, которое представляет собой мономер одного из важнейших полимеров (реакция 8). Соединение **Г** является высокосимметрич-

3) Определение соединения **Б** – 2 балла (без расчета – 0 баллов). Реакция получения **Б** – 1 балл.

4) Определение соединения **Д** – 2 балла (без расчета – 0 баллов). Определение **В** и **Г** – по 1 баллу (суммарно 2 балла). Реакции – по 1 баллу (суммарно 2 балла).

5) Реакция разложения – 1 балл, вещество **Е** – 1 балл;

6) Реакция – 1 балл; указание на краску – 1 балл.

Итого: 20 баллов.

Данная задача очень хорошо подходит под первую позицию. Ее попробовали решить почти все участники, и лишь единицы не дошли до определения элемента – золота. Далее участники с разной долей успеха определяли соединения, загаданные в задаче, однако в целом набирали больше 10 баллов. Хочется ещё раз обратить внимание на то, что решение практически любой задачи по химии должно сопровождаться расчётами. Без расчётов решения участников не принимались, за изолированные ответы выставлялись 0 баллов.

ным и ненасыщенным, преимущественно вступает в реакции электрофильного замещения. Вещество **В**, молекула которого тоже симметрична и ненасыщенна, преимущественно вступает в реакции присоединения, а не замещения. Молекула соединения **Д** содержит на 2 атома углерода больше, чем молекула соединения **В**, соединения **Г** и **Д** имеют циклическое строение. Определите соединения **А** – **Ж** (запишите структурные формулы), напишите уравнения реакций 1 – 8 и уравнение реакции окисления вещества **В** перманганатом калия в кислой среде при нагревании. Как называют полимеры мономеров **Е** и **Ж**?

Решение:

Начать решение задачи можно с соединения **Г**, описание которого явно намекает на бензол (ненасыщенный высокосимметричный углеводород, вступа-



ющий в реакции электрофильного замещения). Тогда соединение **А** – ацетилен, из которого получают все перечисленные углеводороды. Сам ацетилен Вёлер получил из карбида кальция.

К сожалению, многие школьники решили, что если есть указание на Вёлера, то речь идёт о мочеvine, которая совсем не вписывается в условие задачи. Однако, некоторым удалось изобрести свою «химию» мочевины, которую, к сожалению, жюри не оценило.

Так как **Г** – бензол, то все остальные соединения (**Б**, **В**, **Д**) имеют брутто-формулу C_nH_n . Из условия **В** – это C_6H_6 , но не бензол, при этом молекула симметрична и вещество вступает в реакции присоединения (то есть это дивинилацетилен), **Б** – C_4H_4 (винилацетилен), **Д** – C_8H_8 , при этом молекула циклична, что намекает на циклооктатетраен.

Б – C_4H_4 (винилацетилен).

В – C_6H_6 (дивинилацетилен).

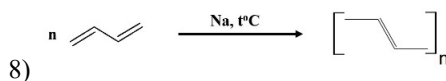
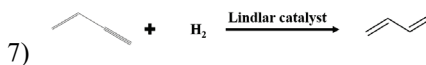
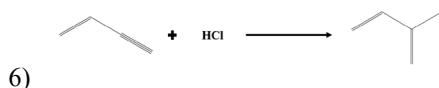
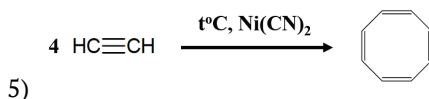
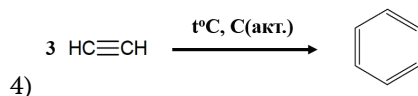
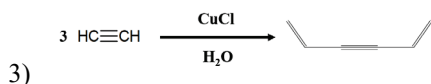
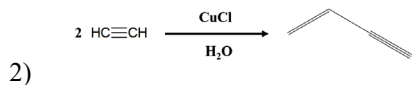
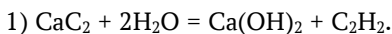
Г – C_6H_6 (бензол).

Д – C_8H_8 (циклооктатетраен).

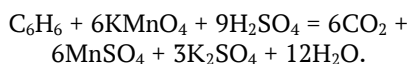
Из винилацетилена получают хлоропрен **Е** (по расчету с использованием массовой доли), который является мономером неопрена.

При неполном гидрировании винилацетилена получают бутадиен-1,3 – мономер бутадиенового каучука (каучуки – общее название, загаданное в условии).

Реакции:



9) Реакция окисления дивинилацетилена перманганатом калия:



Критерии:

Определение веществ **А** – **Д** – по 1 баллу (итого 5 баллов). Определение вещества **Е** – 2 балла (без расчета – 0 баллов). Определение **Ж** – 1 балл. Реакции 1 – 8 – по 1 баллу (итого 8 баллов). Реакция окисления – 3 балла. Название полимеров (общее или для каждого из соединений **Е** и **Ж** в отдельности) – 1 балл.

Итого: 20 баллов.

В этом году изучение органической химии 10-классниками пришлось на дистанционное обучение. Поэтому хотелось сделать простую задачу по органике, которая не будет выходить за рамки школьной программы. Автор задачи выражает благодарность Евгению Александровичу Трубицыну, предложившему основную идею.

Задача 3 (Автор – Данилов М.Р.)

При разложении в присутствии серной кислоты двух комплексных солей **А** и **В** с одинаковым качественным составом образуется смесь трех газов **Г**₁, **Г**₂, **Г**₃. При концентрации кислоты

свыше 80% разложение **В** идет по одному пути, а при снижении концентрации преобладает другой тип разложения. Также известно, что при добавлении раствора солей Fe^{2+} к каждой из



солей **A** и **B** образуется темно-синий осадок.

Смесь газов **G**₁, **G**₂, **G**₃ пропустили последовательно через три сосуда. Сосуд 1 предварительно охладили до 0°C. В сосуд 2 поместили водный раствор вещества **D**, а в сосуд 3 – насыщенный раствор органического вещества **F**.

В сосуде 1 образовалось жидкое вещество, которое нейтрализовали раствором KOH, добавили CuSO₄ и нагрели. При этом выделился газ **N** (реакция 1). К оставшемуся раствору добавили раствор вещества **C** и нагрели (реакция 2). Вещество **C** является органическим галогенпроизводным и характеризуется симметричным строением. Продуктом реакции 2 стало вещество **M** с молярной массой в 2,06 раза меньше, чем молярная масса **C**.

В сосуд 2 поступает смесь двух газов, оставшихся после прохождения через сосуд 1. Один из газов вступает в

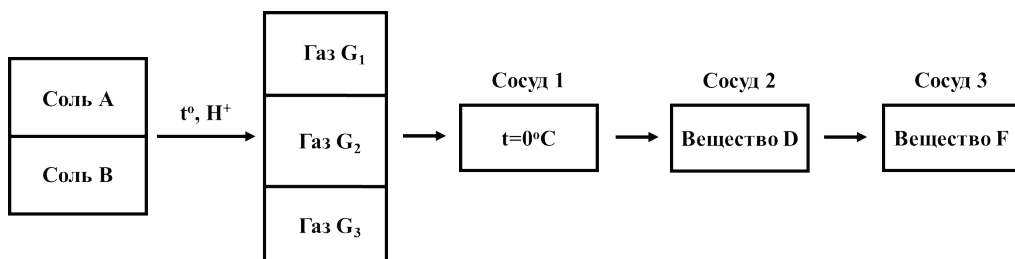
реакцию с веществом **D** с образованием **K** и **L** (реакция 3). Известно, что молекула вещества **L** не содержит вторичных атомов углерода. Молярная масса **L** в 2,31 раза больше молярной массы **K**.

В сосуд 3 попадает оставшийся газ **G**₃ с плотностью по озону, равной 0,917. При его взаимодействии с органическим соединением **F** образуется вещество **H** (реакция 4) с молярной массой в 2,36 раза больше, чем молярная масса **F**.

После проведения этих реакций к раствору в сосуде 1 добавили концентрированную серную кислоту (реакция 5), и образовалось вещество **Y**.

Для получения целевого продукта **X** соединение, полученное в сосуде 1 при гидролизе **M** в кислой среде, соединяют с веществом **L** из сосуда 2, которое предварительно очищают от наиболее легкого продукта **K** перегонкой (реакция 6).

Схема опыта представлена ниже:



Для подтверждения правильности решения задачи используйте следующие справочные данные:

A	w(C) = 19,6%, w(N) = 22,8%
B	w(C) = 21,9%, w(N) = 25,5%
C	w(Br) = 76,2%
N	w(N) = 53,8%
D	w(O) = 30,8%
F	w(N) = 31,1%
H	w(N) = 13,2%
X	w(O) = 25,8%

Определите все неизвестные вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, **G**₁, **G**₂, **G**₃, **H**, **M**, **N**, **L**, **K**, **X**, **Y** и напишите уравнения реакций 1 – 6. Ответы подтвердите расчётами.

Решение:

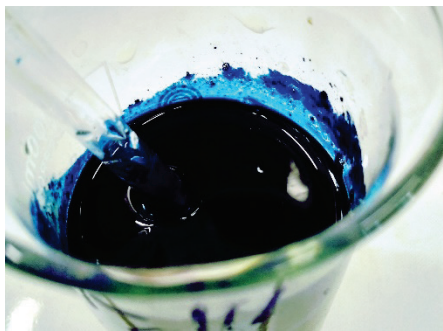
Основываясь на данных о плотности газа **G**₃, рассчитываем, что он обладает

молярной массой, равной 48 г/моль · 0,917 = 44 г/моль. Вероятно, после пропускания газовой смеси через растворы этот газ остался единственным, так как в каждом из растворов произошли качественные изменения. Предполагаем, что это CO₂.

На основании условия задачи и данных таблицы предполагаем, что комплексные соли могут содержать следующие группы: NH₄⁺, CO₃²⁻, CN⁻ и т.д. Зная, что соли имеют одинаковый качественный состав и при добавлении Fe²⁺ образуется синий осадок, проверяем красную и желтую кровяные соли, которые подходят по данным таблицы (массовым долям углерода и азота). **A** – K₄[Fe(CN)₆], **B** – K₃[Fe(CN)₆]. Соответствующий им синий осадок – турнбулева синь или берлинская лазурь KFe[Fe(CN)₆]. При их разложении



возможно образование трёх газов – это CO , CO_2 , HCN .



$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (фото Н.И. Морозовой)

Далее рассчитываем состав неизвестных веществ, содержащихся в растворах.

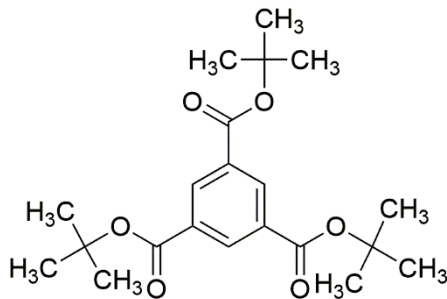
В **сосуде 1** при 0°C образуется жидкость – синильная кислота. После реакции с KOH получается соль KCN . Данная соль реагирует с CuSO_4 с образованием CuCN и газа **N** (реакция 1). Состав газа **N** рассчитывается, исходя из данных таблицы – C_2N_2 . На основании того, что в полученном газе **N** изменилась степень окисления углерода относительно KCN , можно предположить окислительно-восстановительную реакцию, которая ведёт к образованию соли меди (I), а не других солей. Далее рассчитываем состав вещества **C** на основании массовой доли Br в нем. Исходя из простой пропорции, вещество, возможно, обладает молярными массами: 105 г/моль, 210 г/моль, 315 г/моль и т.д. Под условие задачи (реакция 2) подходит симметричное вещество **C** – 1,3,5-трибромбензол.

Так как после пропускания через **раствор 1** остаётся только CO_2 , следует предположить, что раствор обладает окислительной активностью (реакция 3). Исходя из массовой доли кислорода, получается возможная брутто-формула

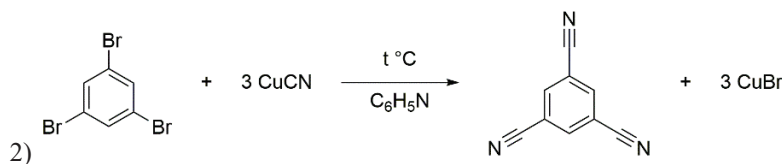
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$. Так как продукты после окисления CO , возможно, будут являться спиртами (на основании брутто-формулы и реакции 6), то по массовому отношению можно рассчитать состав обоих спиртов: трет-бутиловый спирт **L** и метиловый спирт **K**. Данное предположение можно также подтвердить рассуждениями об органических окислителях, содержащих атомы кислорода, и возможных продуктах таких реакций. Соответствующая спиртам перекись **D** – трет-бутилметилпероксид.

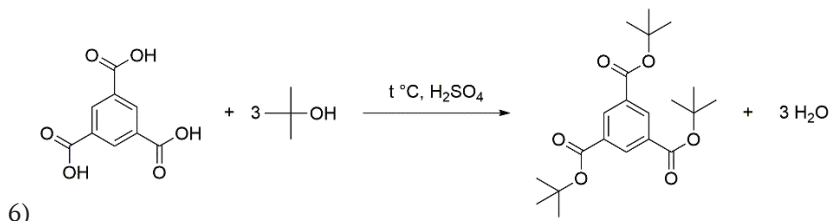
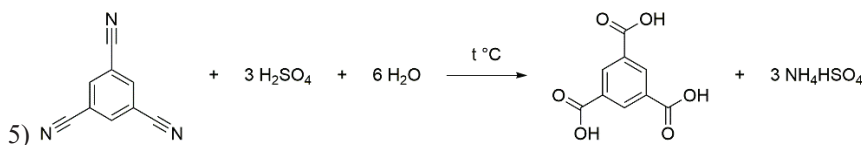
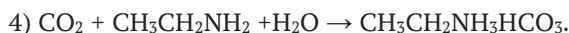
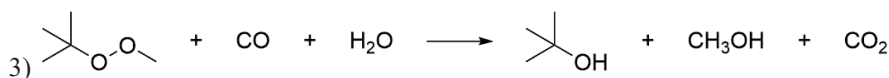
Вещество **F** обладает основными свойствами, так как в **растворе 2** поглощает CO_2 (реакция 4), и на основании данных таблицы можно рассчитать его молярную массу – 45 г/моль. Соответствующее данной молярной массе вещество **F** – этиламин. После реакции этиламина с CO_2 получается соль **H** – гидрокарбонат этиламина.

Теперь рассмотрим способ получения **X**. Из **C** – 1,3,5-трибромбензола в результате реакции с CuCN получается бензо-1,3,5-тринитрил (реакция 2), который посредством кислотного гидролиза превращается в тримезиновую кислоту **Y** (бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, реакция 5), которая в последствии реагирует (реакция 6) с образованием сложного эфира (трет-бутиловый эфир тримезиновой кислоты) – **X**:



Реакции:



**Критерии:**

1) 14 веществ по 1 баллу – итого 14 баллов (без расчета – 0 баллов за неподтвержденное вещество).

2) 6 реакций по 1 баллу – итого 6 баллов.

Итого: 20 баллов.

На мой взгляд, это самая сложная задача в комплекте. Длинный текст, который нужно прочитать, много подвохов,

внезапный переход от неорганической химии к органической (что является фирменным стилем автора задачи). Редкий участник олимпиады перелетел за 10 баллов, хотя многим удалось дойти до определения солей железа. Сложная органика оказалась не по плечу практически всем участникам (обычно это бывает не так), что лишний раз говорит о слабой эффективности дистанта.

Задача 4 (Автор – Свитанько З.П.)

При растворении хлорида **A** (с молекулярной массой менее 200 и массовой долей металла 59,98%) в концентрированной HCl образуется раствор вещества **B** с массовой долей хлора 56,71% (реакция 1). При пропускании через этот раствор газа **B**, полученного при дегидратации муравьиной кислоты пропускаянием её паров над оксидом фосфора (реакция 2), выпадает чёрный осадок металла **X**, а также выделяется газ **Г** и HCl (реакция 3). При взаимодействии соли **A** с газом **B** при повышенном давлении можно получить неустойчивое вещество **Д** в виде лимонно-жёлтых кристаллов (реакция 4). При действии воды вещество **Д** быстро разлагается (реакция 5) по схеме:



Газ **B** можно получить из газа **Г** реакцией с простым веществом **Y** (реакция

6). Расшифруйте вещества **A** – **Д**, **X** и **Y** и напишите уравнения реакций 1 – 6, если известно, что металл **X** широко применяется в органической химии как катализатор реакций гидрирования. Ответы подтвердите расчетами.

Решение:

Определим металл по его содержанию в хлориде: В предположении, что металл одновалентный (x г/моль – его молярная масса), справедливо соотношение:

$$x/(x + 35,5) = 0,5998,$$

отсюда $x = 53,2$ г/моль. Для возможных валентностей II, III и IV получаем 106,4 г/моль; 159,6 г/моль; 212,8 г/моль соответственно. Рассмотрение периодической таблицы (с учетом последней фразы условия) приводит к тому, что металл – Pd(II).

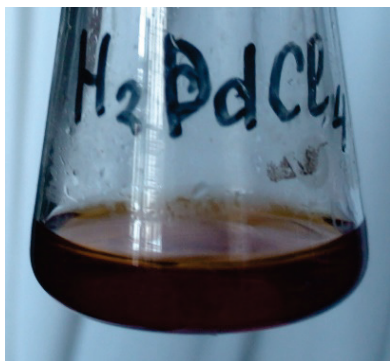
Вещества и реакции:



А – PdCl_2 . При растворении хлорида палладия в концентрированной HCl происходит реакция 1:

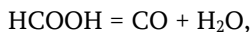


Б – H_2PdCl_4 .



H_2PdCl_4 (фото Н.И. Морозовой)

Реакция 2:



В – CO .

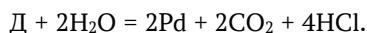
Так как палладий восстановился в реакции 3, что-то должно было окислиться, скорее всего, это CO (взаимосвязь полученного газа Г и CO подтверждается также реакцией 6), Г – CO_2 .



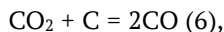
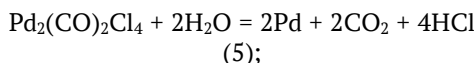
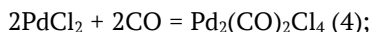
Задача 5 (Автор – Марков М.А.)

При нагревании соли А образуется смесь газов Х, которую охладили до комнатной температуры. Определили, что средняя молярная масса этой смеси газов составляет 22,5 г/моль. Если ту же смесь газов Х сжечь в стехиометрическом количестве кислорода, то образуется смесь газов У, которую также охладили до комнатной температуры и измерили её среднюю молярную массу. Она составила 38,67 г/моль. Если газовую смесь Х пропустить над нагретым (150 °С) мелкодисперсным порошком железа, то образуется светло-жёлтая жидкость. Средняя молярная масса получившейся при этом смеси газов Z, измеренная при 150 °С, составила 17,5 г/моль. Определите соль А и приведите уравнение реакции

Таким образом, реакцию 5 можно записать в виде:



Вещество Д соответствует брутто-формуле $\text{Pd}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$, с учётом способа получения Д – $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$, а реакции 4 – 6:



У – C .

Критерии:

Определение металла Х, веществ А и Б – по 3 балла; суммарно – 9 баллов (без расчёта – максимум 3 балла). Определение веществ В, Г, У – по 1 баллу (итого 3 балла). Определение Д – 2 балла. Реакции 1 – 6 – по 1 баллу (итого 6 баллов).

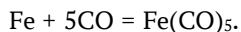
Итого: 20 баллов.

Данная задача во многом является обучающей, что очень важно для Московской олимпиады. Школьник не был обязан знать химию палладия, однако без труда мог бы (с помощью расчётов и логики) определить все неизвестные соединения. Стоит отметить, что с этой задачей справились очень многие участники.

её разложения. Напишите уравнение реакции горения смеси газов Х и уравнение реакции, протекающей при пропускании смеси Х над мелкодисперсным порошком железа. Все действия подтвердите расчётами.

Решение:

Скорее всего, газ, который реагирует с мелкодисперсным железом – это CO .



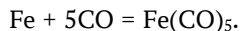
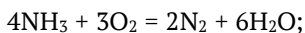
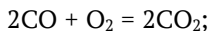
Средняя молярная масса оставшихся газов – 17,5 г/моль. Если предположить, что количества газов были одинаковы, то с учётом присутствующего в изначальной смеси CO средняя молярная масса исходной смеси составляет $(17,5 \cdot 2 + 28)/3 = 21$ г/моль, что не соответствует условию.



Однако внимательный участник может заметить, что среднюю молярную массу исходной смеси измеряли при комнатной температуре, а получившейся – при температуре 150°C, что намекает на то, что в смеси присутствовало вещество, которое при комнатной температуре не является газом. В таком случае получается, что исходная смесь состояла из двух газов, при этом у одного из них молярная масса равна 28 г/моль. По расчёту получаем, что молярная масса второго газа равна $22,5 \cdot 2 - 28 = 17$ г/моль, что соответствует аммиаку. В таком случае, так как средняя молярная масса второго и третьего газа равна 17,5 г/моль, молярная масса третьего газа равна 18 г/моль, это водяной пар.

В таком случае А – это HCOONH_4 , который разлагается на аммиак, угарный газ и воду.

Реакции:



Необходимо также проверить ещё одну среднюю молярную массу. А

именно – тех газов, которые образовались при сгорании исходной смеси. Это CO_2 и N_2 в соотношении 2 : 1. Их средняя молярная масса действительно равна 38,67 г/моль.

Критерии:

1) Обоснованное определение смесей газов, образующихся при различных воздействиях на исходную смесь – по 3 балла (итого 9 баллов, без расчётов – максимум 2 балла).

2) Обоснованное определение исходной смеси – 3 балла.

3) Определение вещества А – 4 балла.

4) Реакции – по 1 баллу (итого 4 балла).

Данная задача очень хорошо иллюстрирует тезис «Кто не понимает ничего, кроме химии, и ее понимает недостаточно». Тонкая работа со средними молярными массами (даже в 10 классе это вызывает колоссальные сложности) является ключом к решению данной задачи. Стоит отметить, что за эту задачу участники получили либо от 15 баллов и выше, либо ниже 5 баллов. Больше половины участников к этой задаче, к сожалению, не приступили.

Задача 6 (Автор – Свитанько З.П.)

В природных и сточных водах обычно присутствуют микроорганизмы, потребляющие органические вещества в качестве пищи, а кислород – для их окисления. Количество кислорода, которое потребляют микроорганизмы за определенный период времени, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК). Определение потреблённого кислорода проводят следующим образом: к пробе воды, насыщенной кислородом, прибавляют раствор хлорида марганца (II) и щелочной раствор иодида калия, а колбу герметично закрывают. Выпадает белый осадок, который быстро темнеет. Колбу с пробой помещают в тёмное место для отстаивания. Далее в колбу приливают соляную кислоту и перемешивают, при этом бурый осадок растворяется, а раствор приобретает жёлтый

цвет. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия, пока его цвет не станет светло-жёлтым. Затем добавляют крахмал и титруют до исчезновения синей окраски. По полученным данным определяют количество кислорода в пробе. БПК (в мг/л O_2) рассчитывают, как разность результатов двух таких определений: в исходной пробе и в пробе после инкубации (без насыщения её кислородом).

1) Напишите уравнения реакций, на которых основан анализ. Объясните наблюдаемые изменения окраски.

2) Если при втором определении (после инкубации) кислород в пробе не обнаруживается, это означает, что он находился в недостатке по отношению к веществам, которые его потребляют. В этой ситуации результат анализа



окажется недостоверным. Предложите способ, позволяющий получить достоверное значение БПК в такой ситуации.

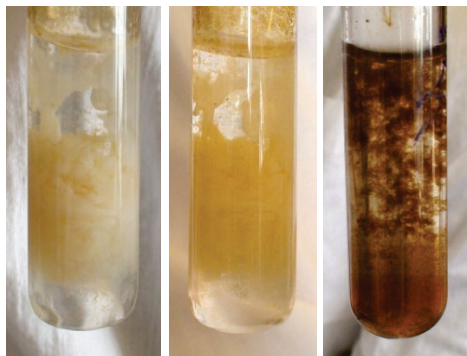
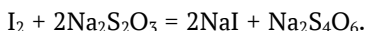
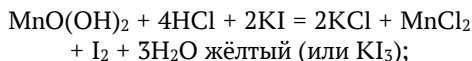
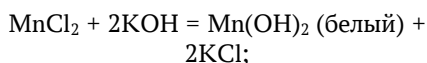
3) Для анализа взяли пробу воды объемом 180 мл. В ходе анализа добавили по 5 мл растворов хлорида марганца и иодида калия и 10 мл соляной кислоты. Для титрования было отобрано 100 мл полученного раствора.

На титрование исходной пробы было израсходовано 4,8 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/л, а на титрование пробы после инкубации пошло 2,1 мл этого же раствора.

Определите массу кислорода в пробе до и после инкубации и величину БПК для данной воды (в мг/л O_2).

Решение:

1) Реакции:



Изменение цвета гидроксида марганца при окислении (фото Н.И. Морозовой)

Светло-жёлтый цвет раствора означает, что иода осталось мало. После этого добавляют крахмал, с которым иод образует синий комплекс.

2) Следует разбавить пробу дистиллированной водой: концентрация кислорода не изменится, так как она равновесная, а концентрация микроорганизмов уменьшится в соответствии с кратнос-

тью разбавления (кратность разбавления надо учесть при расчёте).

3) Концентрация раствора 0,02 моль/л соответствует 20 ммоль в 1000 мл.

В 4,8 мл содержится 0,096 ммоль $Na_2S_2O_3$. Столько $Na_2S_2O_3$ пошло на титрование иода. По уравнению реакции находим, что иода было 0,048 ммоль, а кислорода – 0,024 ммоль, т. е. 0,768 мг.

Это количество соответствует 100 мл титруемого раствора. Исходная проба в 180 мл была в процессе анализа доведена до 200 мл. Значит 100, мл титруемого раствора соответствует 90 мл исходной воды. Составим и решим пропорцию:

$$90 \text{ мл} - 0,768 \text{ мг кислорода};$$

$$1000 \text{ мл} - x \text{ мг кислорода.}$$

$$\text{Отсюда } x = 8,53 \text{ мг/л.}$$

После инкубации на титрование пробы пошло 2,1 мл того же раствора $Na_2S_2O_3$. Это соответствует 0,042 ммоль.

Как и в прошлом расчёте, количество вещества кислорода в 4 раза меньше, чем количество вещества тиосульфата натрия, то есть 0,0105 ммоль, что соответствует 0,336 мг кислорода в титруемой пробе.

Пересчёт на 1 литр, аналогичный предыдущему, дает 3,73 мг/л – это концентрация кислорода после инкубации.

$$БПК = 4,8 \text{ мг/л.}$$

Критерии:

1) Реакции – по 1,5 балла (итого 6 баллов); объяснение окраски – по 0,5 балла (итого 2 балла).

2) Разбавление пробы – 2 балла.

3) Количество иода до и после инкубации – по 1 баллу (итого 2 балла). Количество или масса кислорода до и после инкубации – по 1 баллу (итого 2 балла). Определение массы кислорода в пробе до и после инкубации – по 2 балла (итого 4 балла). Определение БПК – 2 балла.

Итого: 20 баллов.

Последние несколько лет мы включаем в комплект задач задачу либо по физической, либо по аналитической химии с нестандартным практическим



содержанием. Как и в любой такой задаче, от учеников не требуется никаких специализированных знаний, выходящих за рамки школьной программы, поскольку всё то, что может потребоваться для решения задачи, приводится

в условии. Условно такая задача относится к задачам на функциональную грамотность (естественнонаучную, читательскую и математическую), которая часто «западает» у современных школьников.

Калейдоскоп Калейдоскоп Калейдоскоп

Олово – лучший металл на Земле

Как вы ответите на вопрос: «Какой, по Вашему мнению, самый лучший металл?». Возможно, кто-то скажет: «железо», ведь оно очень практично и незаменимо в составе своих сплавов с углеродом. А может, кто-то ответит – натрий! Блестящий пластилин, который не стоит трогать влажными руками. И наконец, кто-то ответит, что золото – металл, который аккумулирует в себе денежные запасы всех стран мира. Однако для меня самый лучший металл – это олово. Именно этот не самый, на первый взгляд, примечательный элемент главной подгруппы IV группы таблицы Д.И. Менделеева.

Казалось бы, что может быть интересного в олове, кроме всем известных оловянных солдатиков? Но Ганс Христиан Андерсен в своей сказке не упомянул о многих других прелестях этого металла. Вот, например, вы знали, что этот металл хрустит лучше ваших пальцев? Дело в том, что олово довольно пластично, и при сгибании кусочка этого металла вы можете услышать характерный хруст, возникающий за счет трения кристаллитов друг о друга.

Олово является не только идеальным металлом, чтобы создать себе армию неподвижных солдатиков, но и способно защитить ваше государство от целого иностранного вторжения. Все дело в особенности олова переходить в другую аллотропную модификацию – серое олово. Белое олово – привычный нам металл, совершенно отличающийся от серого олова, которое является рассыпчатым порошком. Температура перехода составляет примерно -15°C . По некоторым версиям, переход белого олова в серое сыграл свою роль в Отечественной войне 1812 года – пуговицы солдат армии Наполеона I просто рассыпались, т. к. были изготовлены из олова, что, вероятно, вызвало большие затруднения у солдат. К сожалению, такая «оловянная чума» погубила членов экспедиции Скотта к Южному полюсу.

Ну и как же обойтись без олова, если вы, скажем, захотите с кем-нибудь повоевать в бронзовом веке? Изготовив доспехи и оружие из обычной и вездесущей тогда меди, вы обречёте себя и все своё войско, ведь все продвинутые полководцы давно экипируют своих легионеров в бронзовые доспехи. Добавив к меди некоторое количество олова, мы получаем куда более прочный и твёрдый, да ещё и более легкоплавкий материал, который обеспечит войску больший шанс одержать победу в бою.

Вообще, олово – очень полезный металл. Ведь он безопасен и нетоксичен, а значит, может применяться как коррозионно стойкое покрытие. Из его сплава пьютера изготавливают посуду. Олово можно применять много где – в электронике, в подшипниках. Ну и, конечно, нельзя не отметить, что олово является наиболее экологичным выбором из всех цветных металлов. А в наше время, когда биоразнообразие сокращается практически на каждом шагу, очень важно задумываться об экологии.

Ну разве нельзя сказать, что олово – прекрасно? Какой ещё металл может вас защитить, помочь в бою и накормить после боя, к тому же заботясь об экологии?

И последний лайфхак для тех, кто всё ещё любит золото: возьмите немного олова и серы и нагрейте с добавлением хлорида аммония и ртути. После возгонки хлорида аммония и получившегося сульфида ртути вы получите замечательную позолоту – поталь (сульфид олова), которая поможет вам сделать металлические изделия более «золотыми».

Максим Б.

**Терляков Станислав Юрьевич**

Студент 2-го курса ФБМФ МФТИ, в прошлом – призёр Всероссийской Олимпиады по химии за 9 и 10 класс. Член оргкомитета Проектной химической олимпиады

Задания Проектной химической олимпиады 2020 по физической химии (заочный тур)

Завершаем публикацию заданий заочного тура Проектной химической олимпиады – 2020. Самая сложная тема – физическая химия. Но не стоит пугаться: все задачи подробно разобраны.

Задача 1 (9 кл.). Растворение солей

Процесс растворения солей является термическим, однако некоторые соли при растворении выделяют тепло, а другие – поглощают.

1. Как называют процессы с такими тепловыми эффектами? Приведите пример соли, которая при растворении выделяет тепло, и пример соли, которая поглощает.

2. За счёт чего происходит растворение хорошо растворимых солей, которые поглощают энергию?

В частности, тепловой эффект влияет на растворимость солей. В нашей задаче рассмотрим растворение трудно-растворимого осадка сульфата серебра Ag_2SO_4 (рис. 1):



Реакция растворения соли описывается константой равновесия, которую в данном случае также называют произведением растворимости K_s .

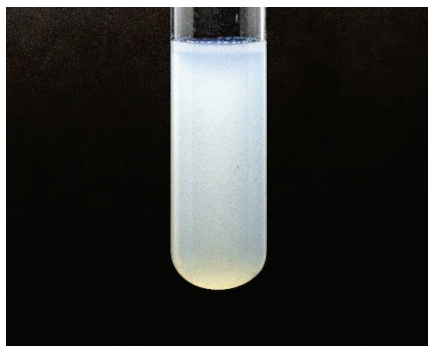


Рис. 1. Ag_2SO_4 (фото А.С. Сизеева)

3. Запишите константу равновесия реакции, представленной выше, учитывая, что в выражение для неё входят только растворённые компоненты.

В эксперименте измерили зависимость растворимости вещества s (г / 100 мл) от температуры и получили следующие данные:



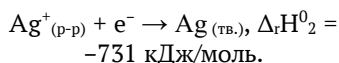
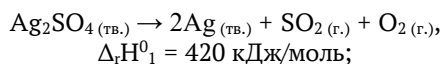
T, °C	20	40	60	80
s, г / 100 мл	0,80	0,98	1,15	1,30

4. Не высчитывая значения изменения энтальпии реакции $\Delta_r H^0$ для реакции растворения сульфата серебра, укажите её знак.

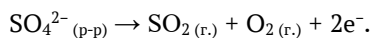
5. Используя формулы, указанные в **Справочных материалах**, выведите значения $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ для реакции растворения сульфата серебра (для расчётов можете использовать электронные графопостроители).

6. При какой температуре растворимость сульфата серебра превысит 2 г/моль?

В ходе эксперимента были также измерены энтальпии следующих реакций:



7. Используя энтальпию реакции растворения сульфата серебра, полученную в п. 5 (если вы не решили п. 5, примите энтальпию реакции растворения сульфата серебра равной 50 кДж/моль), вычислите энтальпию $\Delta_r H^0_3$ следующей реакции:



Справочные материалы:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0, \quad [T] = 1 \text{ К};$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_s, \quad [T] = 1 \text{ К}.$$

Для вещества формулой A_nB_m :

$$S = \frac{n+m}{m} \sqrt{\frac{K_s}{m^n n^n}},$$

причём $[S] = 1 \text{ М}$.

Задача 2 (9 кл.)

Сварка – важный процесс в любом производстве (рис. 2). Обычно для сварки используют газ **X** ($\omega_{\text{C}} = 92,31\%$), при пропускании которого через водно-аммиачный раствор

CuCl образуется красный осадок **A** ($\omega_{\text{C}} = 15,58\%$). При действии газа **X** на металлический натрий образуется соединение **B** и выделяется газ **Y**, который тоже используется для сварки.



Рис. 2. Газовая сварка (http://metal-archive.ru/uploads/posts/2017-10/1507110363_wumexw8m0eu4wedsfo25eoc19.jpg)

1. Определите газы **X** и **Y**, а также соединения **A** и **B**.

2. Приведите два способа получения газа **X**.

3. Пользуясь таблицей с энергиями связей, рассчитайте теплоту сгорания газов **X** и **Y**.

Связь	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{H}$	$\text{O} = \text{O}$	$\text{C} = \text{O}$	$\text{H} - \text{H}$	$\text{O} - \text{H}$
$E_{\text{разрыва}}$, кДж/моль	820	436	405	725	436	461

Для сварки также может использоваться городской газ. Его обычно транспортируют в баллонах по 20

литров с давлением 1,5 МПа (при 20°C). В его состав входят CH_4 , H_2 , N_2 и CO_2 .



При пропускании 1 литра этого газа через водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выпадает 86,24 г белого осадка. В баллон закачали эквимольное количество O_2 , необходимое для сжигания, и подожгли. Давление в баллоне стало 1,245 МПа (при 20°C). Затем 1 литр нового газа пропустили через водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом выпало 985,7 г белого осадка.

4. Рассчитайте процентное соотношение газов в городском газе.

5. Посчитайте его теплоту сгорания.

Также для сварки используется газ **Z** ($\omega_{\text{C}} = 81,82\%$). Теплота его сгорания 1302,5 кДж/моль.

6. Исходя из приведенных данных, посчитайте энергию разрыва связи $\text{C}-\text{C}$.

7. Как соотносятся энергии разрыва связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$? Объясните полученный результат.

8. Определите коэффициент замены газа **X** для газов **Y** и **Z**.

Задача 3 (11 кл.)

Минерал **X** весьма распространен в природе. В чистом виде **X** – прозрачный или белый. Кристаллическая решетка **X** обладает ровно одной осью симметрии третьего порядка и не обладает осями порядка выше третьего. Необходимые для расчетов параметры его кристаллической решетки приведены в таблице ниже

(a, b, c – модули векторов трансляции; α, β, γ – углы между ними, V_{c} – объем кристаллической ячейки, Z – число формульных единиц, $V_{\text{м}}$ – молярный объем кристаллической решетки, ρ – рентгеновская плотность, M – молярная масса). Все данные приведены при ст. у., различиями с н. у. можно пренебречь.

a, нм	b, нм	c, нм	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	V_{c}	Z	$V_{\text{м}}$	$\rho, \text{г/см}^3$	M
0,499		1,71					6		2,71	

1. Укажите кристаллическую систему и систему решетки минерала **X**.

2. Впишите недостающие определяющие параметры решетки (углы и длину b).

3. Вычислите объем кристаллической ячейки.

4. Рассчитайте молярный объем кристаллической решетки **X**.

5. Найдите молярную массу **X**, предложите его формулу и название.

6. Укажите типы симметрии, а также класс симметрии, типичные для кристаллов **X**.

В природе минерал **X** часто содержит различные включения. Так, например, благодаря присутствию в нем взвешенных мелких пластинок простого вещества **Y** он может окрашиваться в черный цвет. Элементу **Y**, образующему вещество **Y**₁, свойственно существование во многих аллотропных модификациях. Одна из его форм является эталоном в шкале, активно применяемой в минералогии.

7. Определите вещество **Y**₁ и элемент **Y**.

8. Напишите фамилию ученого, в честь которого названа упомянутая шкала, и величину, которая определяется с ее помощью.

Одна из аллотропных модификаций углерода **Z**, полученная около 20 лет назад, еще не исследована в достаточной мере, однако имеющиеся данные позволяют предполагать ее огромное практическое значение. Это единственная аллотропная модификация **Y**, которая притягивается к магниту, являясь парамагнетиком. Она была получена лазерным испарением мишени на основе **Y** в аргоновой атмосфере. Среди свойств **Z** – крайне маленькая плотность при большой площади поверхности. Также интересны магнитные свойства **Z**.

9. Приведите название **Z**.

10. Электрические свойства **Z** позволяют предполагать возможность его использования в электронике. В таблице указаны значения удельной проводимости σ , полученные при исследовании образца материала при непрерывном нагреве, зафиксированные при температурах **T**.

σ , См/см	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
T, K	80	90	100	110	130	140	160	180
σ , См/см	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
T, K	200	220	250	280	320	360	400	450

Проанализируйте полученные данные.

А) Качественно проанализировав зависимость, определите, к какому классу по отношению к электрическому току относится **Z**: проводник, полупроводник или диэлектрик.

Б) Постройте графики зависимости удельной проводимости σ и сопротивления R от температуры.

В) Выберите метод линеаризации для описания зависимости удельной проводимости и сопротивления от температуры. Укажите допущения, примененные вами.

Г) Постройте линеаризованный график зависимости проводимости от температуры в предложенных вами координатах. Найдите параметры полученной прямой, вычислите сумму квадратов отклонений линеаризующих функций реальных значений от расчетных.

Д) Аналогично постройте линеаризованный график зависимости сопротивления от температуры, определите его параметры и сумму квадратов отклонений.

Е) Используя полученные графики, приведите в явном виде функции $\sigma(T)$ и $R(T)$.

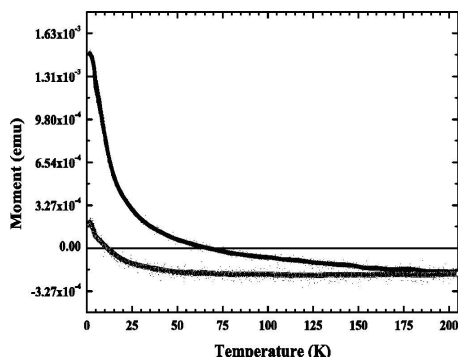


Рис. 3. Зависимость магнитного момента от температуры

11. В ходе исследования магнитных свойств **Z** был получен график, иллюстрирующий зависимость магнитного момента, возникающего в **Z** под действием поля напряженностью 30 кЭ, от температуры. Изучались образцы возрастом 15 и 60 дней с момента получения. Каждому из образцов соответствует какая-то из кривых на графике (рис. 3), и только одна. Сопоставьте кривые на графике и возраст образца.

12. Следующий график (рис. 4) иллюстрирует зависимость модуля намагниченности образца на единицу массы от напряженности поля, деленной на температуру, при постоянной температуре $T = 1,8$ К. Все значения выражены в единицах СГСМ. Укажите подписи осей и коэффициенты, на которые нужно домножить числа на осях, чтобы получить значения в СИ, по оси абсцисс откладывая напряженность поля, по оси ординат — намагниченность, чтобы график остался верным без сжатий и растяжений. Плотность образца 6 г/см^3 .

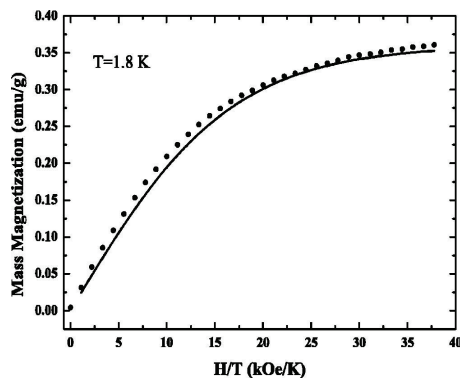


Рис. 4. Зависимость модуля намагниченности образца на единицу массы от напряженности поля, деленной на температуру

Площадь поверхности **Z** составляет $350 \pm 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Это значение подсказывает,



что **Z** может выступать в роли достаточно эффективного адсорбента.

13. Какое давление водорода (атомный радиус 53 пм) установится после адсорбции на 10 г материала **Z** при

начальном давлении газа 50 атм и температуре 20°C в сосуде объемом 10 л? Адсорбцию можно считать монослойной и полной; площадь поверхности **Z** можно аппроксимировать плоскостью.

Решение задачи 1 (автор – Александр Ревенко)

1. Реакции с выделением тепла называются экзотермическими, с поглощением – эндотермическими. Примерами солей первого типа могут служить CaCl_2 , CuSO_4 , Na_2CO_3 , ZnSO_4 и т. п., примеры второй группы: NH_4NO_3 , KNO_3 , KCl и т. п.

2. Реакции с отрицательным тепловым эффектом имеют большое увеличение энтропии, которое разрешает протекание реакции.

$$3. K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

4. Для вывода ответа можно использовать принцип Ле Шателье, так как реакция обратимая. Заметим, что с увеличением температуры растворимость сульфата серебра увеличивается, а значит, реакция смещается в сторону продуктов. Следовательно, тепловой эффект реакции отрицательный, а значит, $\Delta_r H^0 > 0$.

5. Используя первые две формулы из справочных материалов, можно вывести следующее уравнение 1 (процесс линеаризации):

$$-\ln K_s = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (1)$$

T, K	293	313	333	353
S, 10^{-3} M	2,57	3,14	3,69	4,17
$K_s \cdot 10^{-8}$	6,79	12,38	20,10	29,00

Смотря на формулу (1), можно заметить, что зависимость $-\ln K_s$ от $1/T$ является линейной, причём наклоном ее графика будет являться $\Delta_r H^0 / R$, а смещением – минус $\Delta_r S^0 / R$. Следовательно, можно пересчитать данные из таблицы и получить требуемые значения для построения графика:

$1/T, \text{K}^{-1}$	3,413	3,195	3,003	2,833
$-\ln K_s$	16,505	15,905	15,420	15,053

При расчётах использовались следующие формулы:

$$S = \frac{n+m\sqrt{K_s}}{m^n n^n},$$

в случае Ag_2SO_4 $n = 2$, $m = 1$, а значит, $S = \frac{3\sqrt{K_s}}{4}$, тогда $K_s = 4S^3$. Также

$$S_M = \frac{s(r/100\text{мл})}{M(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}.$$

Полученные данные можно представить в виде графика (рис. 5).

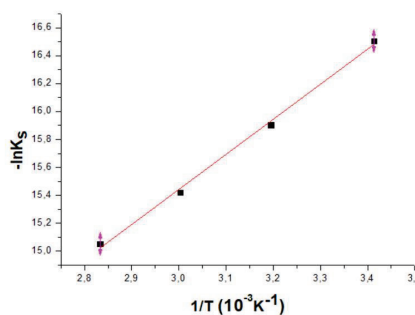


Рис. 5. Зависимость логарифма произведения растворимости от $1/T$

В ходе аппроксимации, которую можно провести с помощью графопостроителя или от руки, получаем $\Delta_r H^0 / R = 2,513 \cdot 10^{-3} \text{ K}$, $\Delta_r H^0 / R = 7,903$. А значит, $\Delta_r H^0 = 20,9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^0 = -65,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Частично правильным считается решение без построения графика: например, можно было выбрать 2 точки и, составив систему двух уравнений, найти значения энтальпии и энтропии.

6. Для расчёта необходимой температуры нужно посчитать K_s и после подставить в уравнение 1. Тогда получаем $T = 429,3 \text{ K} \approx 156^\circ\text{C}$.

$$K_s = 4 \left(\frac{2 \left[\frac{r}{100 \text{ мл}} \right]}{M(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} \right)^3 = 1,06 \cdot 10^{-6}.$$

Однако такой ответ нелогичен, так как температура превышает температуру кипения воды, а водяной пар не может считаться растворителем для сульфата серебра. Таким образом, ответ – растворимость не превысит 2 г/моль ни при какой температуре.

7. В данном пункте можно воспользоваться следствием из закона Гесса, который гласит, что термохимические уравнения можно вычитать и складывать, при этом энтальпии будут

подвергаться тем же математическим операциям. Тогда нужная нам энтальпия будет находиться по формуле:

$$\Delta_r H^0_3 = \Delta_r H^0_1 - \Delta_r H^0 - 2\Delta_r H^0_2 = 1063 \text{ кДж/моль.}$$

Процесс является сильно невыгодным, что логично.

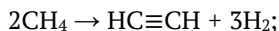
При расчётах с энтальпией реакции растворения в 50 кДж/моль $\Delta_r H^0_3 = 1092 \text{ кДж/моль.}$

Решение задачи 2 (автор – Михаил Николаев)

1. $12 / 0.9231 = 13$, значит, на каждый атом углерода приходится $13 - 12 = 1$ г/моль других атомов. Вероятнее всего, это соединение состава C_nH_n . Газ подходящего состава, использующийся для сварки – это ацетилен.

$12 / 0.1558 = 77$, значит, на каждый атом углерода приходится $77 - 12 = 65$ г/моль других атомов. Учитывая, что вещество получено из ацетилена, логично предположить состав C_nCu_n , т. е. ацетиленид меди $CuC \equiv C Cu$. С натрием образуется $NaC \equiv C Na$ и выделяется водород.

2. Уравнения реакций:



3. Теплоты сгорания газов:

$$Q_x = 725 \cdot 4 + 461 \cdot 2 - 820 - 436 \cdot 2 - 405 \cdot 2,5 = 1117,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$Q_y = (725 \cdot 4 - 436 \cdot 2 - 405) / 2 = 811,5 \text{ кДж/моль.}$$

4. Белый осадок – карбонат кальция. Значит,

$$\varphi(CO_2) = 0,8625 / 12,32 = 0,07;$$

$$M(CaCO_3) = 100 \text{ г/моль;}$$

$$\nu(CaCO_3) = \nu(CO_2) = 0,8625 \text{ моль;}$$

$$\nu_{\text{всего газа}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1500000 \cdot 0,02}{8,31 \cdot 293} = 12,32 \text{ моль.}$$

После сжигания смеси вода конденсируется в жидкость, по потере количества газа можно посчитать $\varphi(H_2)$:

$$\nu_{\text{газа осталось}} = \frac{1245000 \cdot 0,02}{8,31 \cdot 293} = 10,23 \text{ моль;}$$

$$\nu(H_2) = 2,09 \text{ моль;}$$

$$\varphi(H_2) = 2 \cdot 2,09 / 12,32 = 0,17.$$

При сжигании смеси метан переходит в углекислый газ. После этого количество углекислого газа в смеси становится равным

$$\nu(CaCO_3) = \nu(CO_2) = 9,857 \text{ моль.}$$

Вычитая из него количество изначально присутствовавшего углекислого газа, находим:

$$\nu(C_2H_2) = 9,857 - 0,8625 = 8,9945 \text{ моль.}$$

Отсюда находим мольную долю метана: $\varphi(C_2H_2) = 0,73$.

Мольную долю азота находим, вычитая известные доли из единицы, т. к. других газов в смеси нет: $\varphi(N_2) = 0,03$.

5. Теплота сгорания метана:

$$Q(C_2H_2) = 725 \cdot 2 + 461 \cdot 4 - 820 - 436 \cdot 4 - 405 \cdot 2 = 740 \text{ кДж/моль.}$$

Итого

$$Q(\text{газа}) = 740 \cdot 0,73 + 811,5 \cdot 0,17 = 678,2 \text{ кДж/моль.}$$



6. По массовой доле вычисляем, что газ **Z** – это пропан C_3H_8 .

$$Q = (725 \cdot 12 + 461 \cdot 14 - x \cdot 6 - 436 \cdot 14 - 405 \cdot 9,5) / 2 = 1302,5 \text{ кДж/моль.}$$

Отсюда $x = 330 \text{ кДж/моль.}$

7. В тройной связи есть π -связыва-

ние, поэтому она не в три раза прочнее одинарной, в которой только σ -связь.

8. Коэффициенты замены ацетилена на водород и пропан:

$$n(H_2) = 811,5 / 1117,5 = 0,73;$$

$$n(C_3H_8) = 1302,5 / 1117,5 = 1,17.$$

Решение задачи 3 (автор – Станислав Терляков)

1. Ровно одна ось третьего порядка характерна для кристаллических решеток только одной кристаллической системы – тригональной. Следовательно, он обладает либо ромбоэдрической, либо гексагональной системой решетки (рис. 6). Согласно приведенной в усло-

вии таблице, у него есть хотя бы две различных трансляции, а следовательно, ромбоэдрической системой кристалл **X** обладать не может. Таким образом, **X** обладает тригональной кристаллической системой и гексагональной системой решетки Браве.

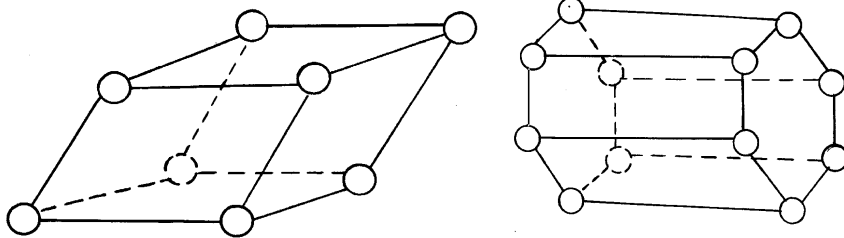


Рис. 6. Ромбоэдрическая (слева) и гексагональная (справа) кристаллические решетки

2. Используя результаты п. 1, нетрудно заполнить эту часть таблицы: $b = a = 0,499 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Это следует из геометрии решетки, т. к. в основании должен лежать параллелограмм, а углы являются характеристическими для данной решетки Браве.

3. Объем ячейки вычислить также несложно, пользуясь знаниями школьной стереометрии. Очевидно, что искомый объем равен произведению стороны c (отличной от двух других) на площадь ромба с углом $\gamma = 120^\circ$ и стороной a . Такую площадь можно найти, используя готовую формулу для параллелограмма $S = a \cdot b \cdot \sin \gamma$, ее частный случай для

ромба $S = a^2 \cdot \sin \gamma$ или разбив параллелограмм на два равносторонних треугольника, площадь каждого из которых равна $S_{\Delta} = a^2/4$. Независимо от способа мы получаем формулу для объема ячейки

$$V_c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c.$$

Подставляя значения, находим:

$$V_c = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 0,4992 \cdot 1,71 = 0,369 \text{ нм}^3.$$

4. Молярный объем нетрудно найти по стандартной формуле (или основываясь на методе размерностей и понятии о формульной единице):

$$V_m = \frac{V_c \cdot N_A}{Z} = \frac{3,69 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{6} = 3,70 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} = 37,0 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

5. Молярная масса **X** может быть вычислена из плотности (формула также известна и следует из метода размерностей и здравого смысла):

$$M = V_m \cdot \rho = 3,70 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot 2,71 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 = 0,100 \text{ кг/моль} = 100 \text{ г/моль}.$$



Таблица

a, нм	b, нм	c, нм	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V_c, \text{нм}^3$	Z	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$\rho, \text{г/см}^3$	M, г/моль
0,499	0,499	1,71	90	90	120	0,369	6	37,0	2,71	100

Это значение может соответствовать карбонату кальция CaCO_3 , а наиболее распространенный минерал, удовлетворяющий условию – кальцит (рис. 7).

Арагонит не подходит по форме кристаллической решетки, а остальные минералы чистого карбоната кальция достаточно редки.



Рис. 7. Образец кальцита (фото Н.И. Морозовой)

6. Очевидно, что данный кристалл обладает центральной, планарной (плоскостной) и осевой симметрией. Он принадлежит дитригонально-скалендроздрическому классу симметрии.

7. Существование во многих аллотропных модификациях простого вещества в совокупности с его черной окраской позволяет предположить, что элемент Y – углерод, а вещество Y₁ – графит (т. к. в минерале он взвешен в виде пластинок, а значит, вероятно, обладает слоистой структурой, а также распространен в природе).

8. Речь идет о шкале твердости Мооса, высшим эталоном (соответствующим твердости 10) в которой является алмаз.

9. Совокупность перечисленных свойств приводит к единственному возможному варианту для Z: это углеродная нанопена, полученная группой А. Роде в 1997 году.

10. А) Так как при изменении температуры на 370 °С в интервале 80–450 °С

проводимость материала изменилась на 7 порядков, углеродная нанопена является полупроводником.

Б) Сопротивление обратно проводимости: $R = 1/\sigma$. Зная это и вычислив R в каждой точке, получаем необходимые графики (рис. 8 и 9).

В) Известна зависимость для полупроводников:

$$\sigma = A \exp(-\Delta E_g / 2kT),$$

где ΔE_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, k – постоянная Больцмана, A – предэкспоненциальный множитель, который в целях линеаризации можно считать постоянным. В действительности $A \sim T^{3/2}$. Считая $A = \text{const}$, очевидно, что

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta E_g}{2k} \cdot \frac{1}{T}$$

является линейной функцией относительно $\ln \sigma$ и $1/T$. Тогда для линеаризации стоит построить график зависимости логарифма проводимости от обратной



температуры, причем угловой коэффициент a будет равен минус $\Delta E_g / 2k$, а свободный член $b = \ln A$.

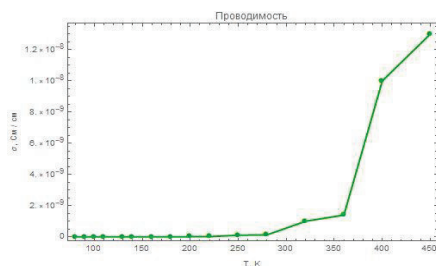


Рис. 8. Зависимость проводимости от температуры

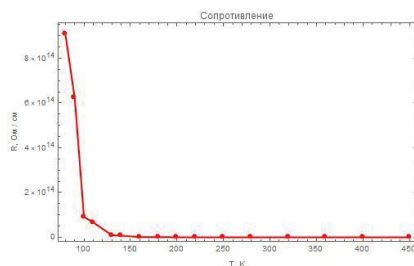


Рис. 9. Зависимость сопротивления от температуры

Т. к. $R = \sigma^{-1}$, очевидно, что зависимость имеет аналогичный вид:

$$\ln R = -\ln A + \frac{\Delta E_g}{2k} \cdot \frac{1}{T}$$

и может быть описана тем же методом.

Основное допущение, сильно влияющее на ответ – это пренебрежение зависимостью $A(T)$. Также мы не учитываем зависимость $\Delta E_g(T)$, однако она влияет на ответ в меньшей степени.

Г) Параметры зависимости (рис. 10): угловой коэффициент $a = -1630$, свободный член $b = -16,4$; сумма квадратов отклонений 24,8.

Д) Параметры зависимости (рис. 11): угловой коэффициент $a = 1630$, свободный член $b = 16,4$; сумма квадратов отклонений 24,8.

Е) Зная параметры линейной аппроксимации для линеаризации функции $\sigma(T)$, найдем необходимые:

$$\frac{-\Delta E_g}{2k} = a,$$

следовательно,

$$\Delta E_g = -2ak = 0,281 \text{ эВ.}$$

$$\ln A = b,$$

следовательно,

$$A = e^b = 7,54 \cdot 10^{-8} \text{ См/см;}$$

$$\sigma = 7,54 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{1630}{T}\right).$$

Теперь подставляем $\sigma = 1/R$, значит,

$$R = \left(7,54 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{1630}{T}\right)\right)^{-1}.$$

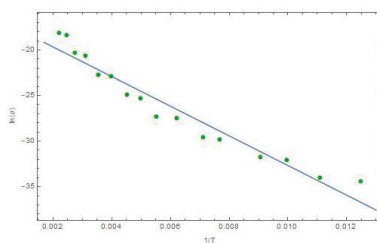


Рис. 10. Зависимость логарифма проводимости от $1/T$

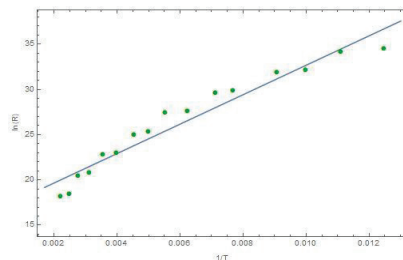


Рис. 11. Зависимость логарифма сопротивления от $1/T$

Используя аппроксимацию, учитывая зависимость $A(T)$, получаем $\Delta E_g = 0,312 \text{ эВ}$ (найти A нельзя, постоянный множитель, из которого исключена $T^{3/2}$, в более точном уравнении получается равным $8,07 \cdot 10^{-11}$):

$$\sigma = 8,07 \cdot 10^{-11} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{1800}{T}\right).$$

(В задаче этого не требовалось).



12. Так как магнитный момент образца, соответствующего верхней кривой, намного выше другого, нетрудно догадаться, что со временем нанопена деградирует, что приводит к уменьшению ее способности к намагничиванию. Значит, верхняя кривая соответствует образцу возрастом 15 дней, нижняя – 60 дней.

Рассмотрим конвертацию единиц СГСМ в СИ. Нам нужно перевести удельные единицы магнитного момента emu/g в A/m , для этого необходимо учесть плотность образца, а именно:

$$1 \text{ emu/g} \cdot \rho \text{ г/см}^3 = \\ \rho \text{ emu/см}^3 = \rho \cdot 10^3 \text{ A/m.}$$

Таким образом, по оси ординат достаточно домножить все значения на $6 \cdot 10^{-3}$, чтобы получить значения в A/m . Также нужно перевести напряженность поля в СИ. По определению:

$$P = \frac{(N_0 - N)RT}{VN_A} = \frac{\left(\frac{PVN_A}{RT} - \frac{ms}{\eta\pi r^2}\right)RT}{VN_A} = P - \frac{msRT}{\eta\pi r^2 VN_A} = \\ = 5 \cdot 10^6 - \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot 3,5 \cdot 10^5 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \cdot 8,3 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{\frac{3,14 \cdot \sqrt{3}}{6} \cdot 3,14 \cdot (5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м})^2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 4,8 \cdot 10^6 \text{ Па} = \\ = 48 \text{ атм.}$$

$$1 \text{ A/m} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Э.}$$

Следовательно, $1 \text{ кЭ} = 10^6 / 4\pi \text{ A/m}$. Также необходимо домножить на температуру, равную $T = 1,8 \text{ К}$. Таким образом, по оси абсцисс достаточно домножить значения на приблизительно $1,4 \cdot 10^5$, чтобы получить значения в A/m .

13. Площадь адсорбента $S_0 = m \cdot s$ (m – масса вещества, s – удельная площадь поверхности). Начальное число частиц в сосуде:

$$N_0 = \frac{PV}{RT} \cdot N_A.$$

Число адсорбируемых частиц:

$$N = \frac{S_0}{\eta\pi r^2}$$

(η – плотность наилучшей упаковки кругов на плоскости, $\eta = \frac{\pi\sqrt{3}}{6}$).

Итоговое давление:

Калейдоскоп Калейдоскоп Калейдоскоп

И снова об олове

Олово, как заяц, бывает серым и белым. Только серым на холоде, а белым в тепле.

Олово так же полезно, как золото и серебро. Ведь олово входит в состав бронзы, достающейся спортсмену, занявшему почетное третье место.

А изделия из олова настолько уникальны, что при письме требуют удвоенной «н» в качестве исключения (оловянный).

У олова есть соединения цветов, образующих флаги Армении, Венесуэлы, Эквадора, Колумбии: жёлтый (SnBr_2), синий (SnO) и красный (SnI_2).

Олово, как роза – прелестно, нетоксично в металлическом виде, так что даже может использоваться в пищевой промышленности, но и оно имеет «шипы». Соединение олова станнан SnH_4 – сильнейший яд.

Василиса Б.



Исследовательская деятельность

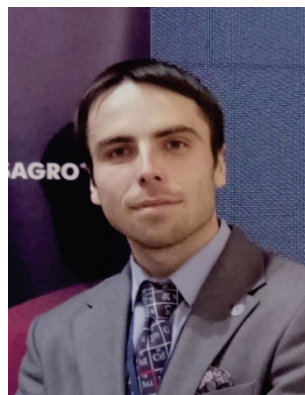


Приходько Даниил Александрович

Студент I курса Донецкого национального технического университета

Дробышев Евгений Юрьевич

Учитель химии МОУ «Средняя школа № 4» г. Макеевки



Синтез азокрасителей на основе новокаина и изучение их свойств

Всем известный индикатор метилоранж является азокрасителем. Но азокрасители – это целый класс соединений, их великое множество. И далеко не все теоретически возможные комбинации из азокомпонента и диазокомпонента синтезированы и изучены. На этом поле даже школьник может совершить открытие нового вещества, как уже бывало¹. Представляем статью, в которой среди ряда продуктов получено несколько не описанных в литературе веществ, а самое главное – приведена методика для тех, кто хотел бы провести свои синтезы и исследования.

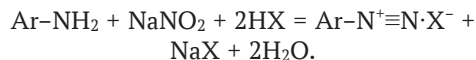
¹ Например: Сигеев А.С., Сигеев Я.А. Изучение зависимости pH переходов от электронных свойств заместителей диазосоединений. // Потенциал ХБМ, 2012, № 11, с. 53–63 (также на <https://internat.msu.ru/chemistry/tvorcheskie-issledovatel'skie-raboty-po-himii/hbm-2012-11-s53-63-vvrez/>).

Азокрасители – обширный класс органических соединений, использующихся в текстильной, лакокрасочной, полиграфической, кожевенной промышленности, для окраски тканей, резины, пластических масс, бумаги, дерева и т.д. Отдельный интерес для изучения представляют индикаторные свойства азокрасителей, проявляющиеся в водных растворах при изменении значения pH.

Азокрасители относят к азосоединениям, в молекулах которых оба атома азота азогруппы $-N=N-$ связаны с ароматическими радикалами. Синтез азокрасителей состоит из двух стадий.

На первой стадии осуществляется синтез арендиазониевых солей $Ar-N^+ \equiv N \cdot X^-$, где Ar – ароматический фрагмент, X^- – анион сильной кислоты: Cl^- , Br^- , HSO_4^- и т.д. Соли арендиазония получают действием нитрита натрия в при-

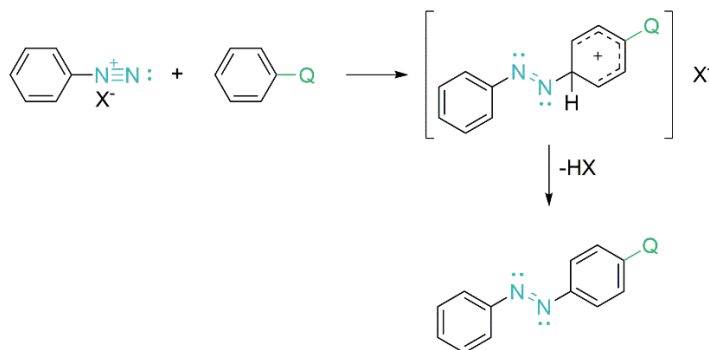
сутствии кислоты HX на ароматические амины. Такой процесс называют диазотированием:



Кислоту берут в избытке, чтобы при окончании реакции диазотирования значение pH не превышало 0,5–1,5, что способствует подавлению протекания побочных реакций.

С учетом того, что реакция диазотирования экзотермическая, а соли арендиазония термически неустойчивы, реакцию ведут при температуре не выше $+5^\circ C$.

Второй стадией синтеза азокрасителей является реакция азосочетания, в которой соли арендиазония вступают в реакцию с ароматическими аминами, фенолами, нафтолами. Схема реакции азосочетания ($Q = NH_2, OH$):



В реакциях азосочетания выделяют азокомпонент ($Ar-Q$) и диазокомпонент ($Ar-N^+ \equiv N \cdot X^-$). Скорость реакции азосочетания зависит от электрофильных свойств катиона арендиазония. Поскольку катион арендиазония проявляет достаточно слабые электрофильные свойства, он вступает в реакции с производными аренов, которые содержат сильные электронодонорные заместители в своем составе.

Азосочетание с участием фенолов и нафтолов ведут в диапазоне pH 8–11, что способствует образованию фенолят- и нафтолят-ионов, которые проявляют сильные электронодонорные свойства.

Амины вступают в реакцию азосочетания благодаря сильному положитель-

ному мезомерному эффекту аминогруппы. Такие реакции ведут в диапазоне pH 3,5–6, что способствует увеличению растворимости амина при сохранении высокой концентрации его непротонированной формы. При таких значениях pH амины частично образуют соли с кислотами (как правило, соляной), использующимися для поддержания pH среды.

Реакции азосочетания высоко селективны. Диазокомпонент образует связь с азокомпонентом в *para*-положении. Образование связи в *ortho*-положении азокомпонента возможно только в том случае, если *para*-положение занято.

Как правило, азокрасители хорошо растворимы в воде и могут изменять

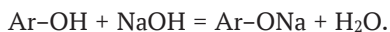
окраску в зависимости от pH, что обуславливает их применение в качестве кислотно-основных индикаторов.

Одним из веществ, которые могут служить прекурсорами азокрасителей, является новокаин. Но азокраси-

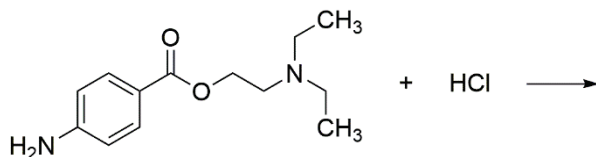
тели, содержащие в своем составе фрагмент молекулы новокаина, в литературе практически не описаны. Мы синтезировали семь азокрасителей на основе новокаина и изучили их свойства.

Синтез азокрасителей

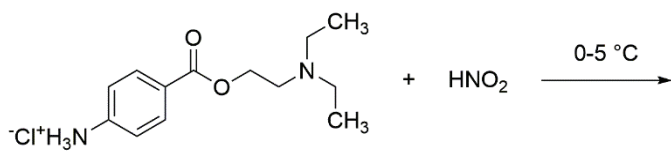
Этап 1. Подготовка азокомпонентов. В случае гидроксильных производных аренов в пробирки наливали по 2 мл 4%-ного раствора гидроксида натрия и растворяли в нем азокомпоненты: фенол, резорцин, 1-нафтол, 2-нафтол (по 0,002 моль). Растворы охлаждали в бане со льдом. При взаимодействии щелочи с азокомпонентами в растворах образовывались соответствующие натриевые соли:



Аминопроизводные аренов: анилин, 1-нафтиламин, 1,3-диами-



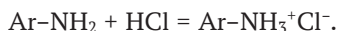
Раствор охлаждали в бане со льдом до 0°C. К нему осторожно по каплям прибавляли раствор нитрита натрия (0,002 моль в



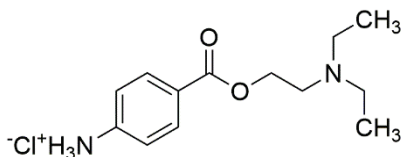
Азотистая кислота образуется в зоне реакции при взаимодействии нитрита натрия и соляной кислоты. Окончание реакции диазотирования проверяли при помощи иодокрахмальной бумаги, окраска которой изменялась с белой на сине-фиолетовую при появлении избытка азотистой кислоты в растворе.

Этап 3. Синтез азокрасителя. К соли арендиазония, полученной на этапе 2, приливали подготовленные на этапе 1

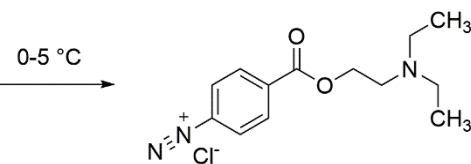
нобензол (также по 0,002 моль) растворяли в небольшом количестве 1 М соляной кислоты. Образование соответствующих солей описывается схемой реакции:



Этап 2. Подготовка диазокомпонента. Водный раствор новокаина, содержащий 0,002 моль препарата, подкисляли соляной кислотой до pH = 2,7. В результате реакции происходит образование гидрохлорида новокаина:

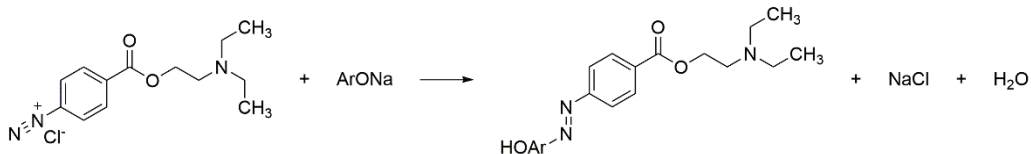


2 мл воды), следя за тем, чтобы при добавлении температура не превышала 3-4°C. Происходит реакция диазотирования:



растворы азокомпонентов. Смеси тщательно перемешивали. Образовавшиеся осадки азокрасителей отфильтровывали через бумажные фильтры, сушили на воздухе. Дополнительное извлечение азокрасителей из растворов (в силу их хорошей растворимости в воде) производили высаливанием хлоридом натрия.

Синтез азокрасителей, содержащих гидроксильные производные аренов, можно представить следующей схемой реакции:



После фильтрования и высушивания азокрасители, содержащие в своем составе фрагменты молекул фенола, резорцина и 1,3-диаминобензола, имеют оранжевую окраску. Азокрасители, содержащие фрагменты молекул 1-нафтола и 2-нафтола,

окрашены в насыщенный красный цвет с вишневым оттенком. Азокрасители, содержащие в своем составе фрагменты молекул анилина, 1-нафтиламина, имеют фиолетовую окраску. Примеры некоторых препаратов показаны на рис. 1.

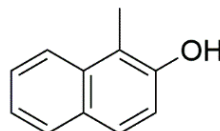
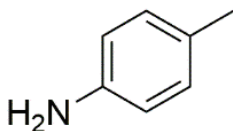
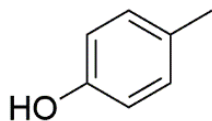
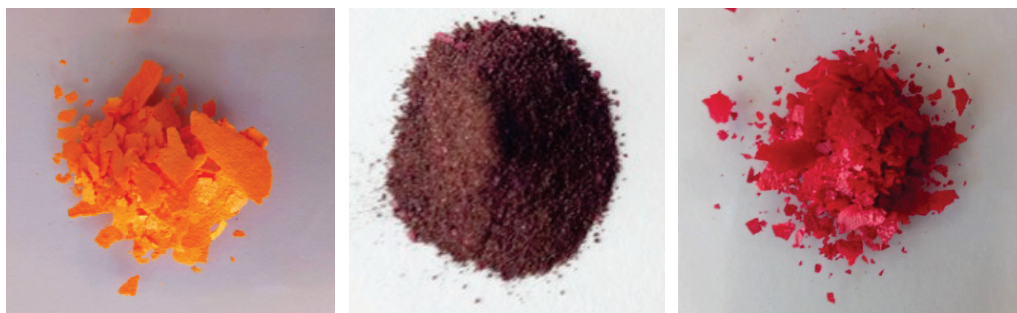


Рис. 1. Препараты синтезированных азокрасителей (под фотографиями – формулы азокомпонентов)

Интересно, что фиолетовые азокрасители, содержащие в своем составе фрагменты молекул анилина и 1-наф-

тиламина, при растворении в воде дают растворы, окрашенные в оранжевый цвет.

Изучение свойств азокрасителей

Определение температур плавления производили, помещая небольшое количество азокрасителя в стеклянный капилляр, который погружали в прибор для определения температуры плавления. Момент образования пер-

вой жидкой капли расплава вещества и значение температуры плавления фиксировали при помощи лупы визуально. Температуры плавления синтезированных азокрасителей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры плавления синтезированных азокрасителей

$t_{пл}, ^\circ C$	161-163	162-164	172-174	171-173	150-151	152-154	165-167

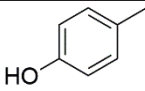
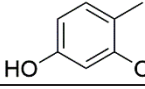
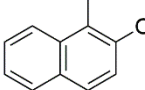
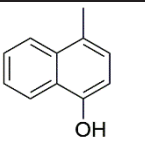
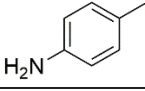
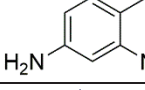
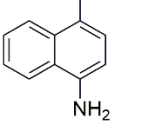
Для определения растворимости отбирали навески азокрасителей (по

0,01 г), помещали их в пробирки и приливали по 2 мл следующих раство-

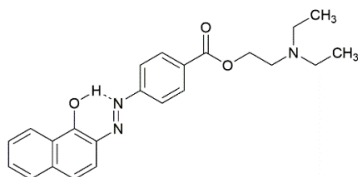
рителей: вода, этанол, ацетон, бутилацетат (Bu-Ac), диметилсульфоксид (ДМСО). Смеси перемешивали и фиксировали растворение вещества визуально.

Опыты проводили при температуре 25°C. Результаты приведены в табл. 2 («+» – краситель растворим, «-» – краситель нерастворим).

Таблица 2. Растворимость синтезированных азокрасителей в различных растворителях

Азокомпонент	Вода	Ацетон	Этанол	Bu-Ac	ДМСО
	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	-	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+

Как видно из табл. 2, все синтезированные азокрасители растворимы в использовавшихся для эксперимента полярных растворителях, кроме азокрасителя, содержащего в своем составе фрагмент молекулы 2-нафтола, который практически нерастворим в воде. Последнее объясняется тем, что в *орто*-положении образуется водородная N–H связь хелатного типа, и водородные связи с водой не возникают:



Для выявления индикаторных свойств в зависимости от pH раствора

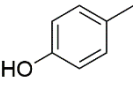
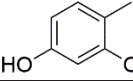
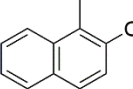
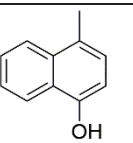
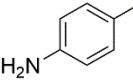
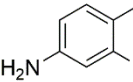
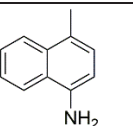
готовили 0,1%-ные водные растворы азокрасителей, содержащих в качестве азокомпонентов фенол, резорцин, 1-нафтол, анилин, 1-нафтиламин, 1,3-диаминобензол, и 0,1% водно-спиртовой раствор азокрасителя, содержащего в качестве азокомпонента 2-нафтол. К полученным растворам прибавляли 0,1 М растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. Изменение окраски растворов определяли визуально при 25°C, значение pH фиксировали с помощью pH-метра.

Проведенные опыты показывают, что все полученные азокрасители могут быть использованы как кислотно-основные индикаторы. Азокрасители, содержащие в своем составе фрагменты молекул 1-нафтола, 2-нафтола, резорцина, анилина, 1,3-диамино-

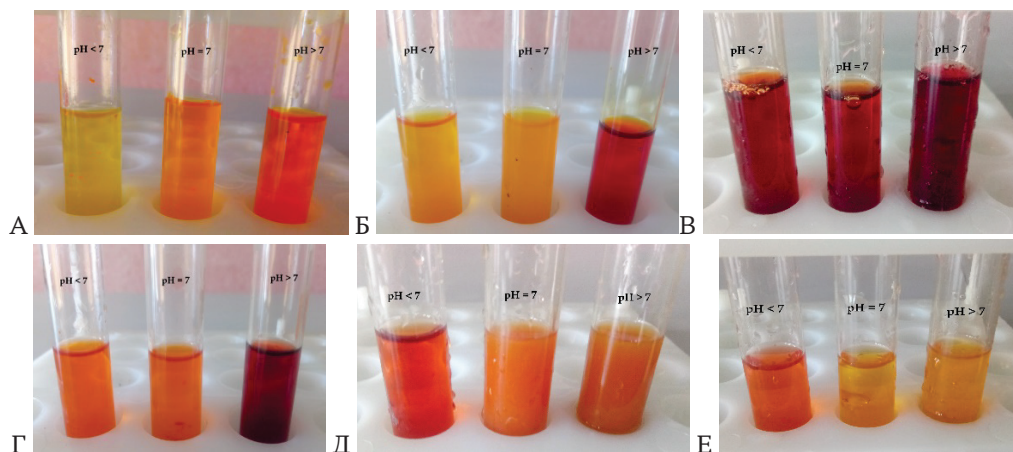
бензола и 1-нафтиламина, проявляют однократное изменение окраски. Азокраситель, содержащий фрагмент молекулы фенола, способен к двукрат-

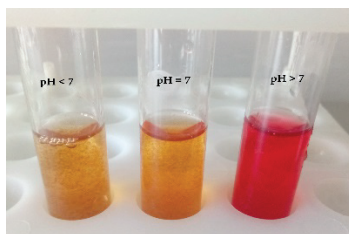
ному изменению окраски. Данные об интервалах pH, в которых происходит изменение окраски, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Изменение окраски азокрасителей в зависимости от pH среды

Азокомпонент	Растворитель	Интервал pH	Изменение окраски
	Вода	5,7 – 6,5 7,8 – 9,0	Желтая → светло-оранжевая Светло-оранжевая → ярко-оранжевая
	Вода	10,0 – 11,1	Светло-оранжевая → темно-красная
	40% – вода, 60% – этанол	7,5 – 8,4	Ярко-оранжевая → темно-красная
	Вода	7,8 – 9,1	Красная → темно-вишневая
	Вода	4,3 – 5,2	Оранжевая → бежевый осадок
	Вода	10,2 – 11,4	Розово-оранжевая → желтая
	Вода	9,8 – 10,7	Желто-оранжевая (частицы осадка) → красная

На рис. 2 проиллюстрированы индикаторные свойства полученных азокрасителей.





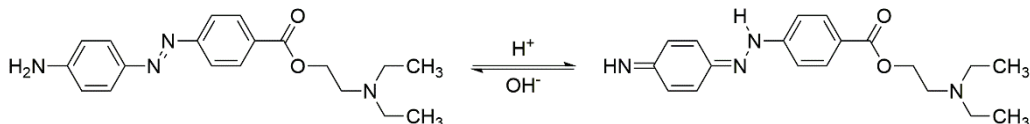
Ж

Рис. 2. Изменение окраски растворов азокрасителей в зависимости от pH раствора:

А – для азокрасителя, содержащего фрагмент молекулы фенола; Б – резорцина;
В – 1-нафтола; Г – 2-нафтола; Д – анилина; Е – 1,3-диаминобензола; Ж – 1-нафтиламина

Изменение окраски может быть обусловлено образованием солей по гидроксильным группам, входящим в состав молекул использованных гидроксильных производных аренов. Изменение окраски азокрасителей, содержащих

аминогруппы в азокомпоненте, может быть объяснено явлением азогидразонной таутомерии. Можно предположить, что схема изменения окраски при изменении pH раствора выглядит следующим образом:



В случае азокрасителей, содержащих фрагменты молекул анилина и 1-нафтиламина, наблюдается выпадение осадков. Это может объясняться образованием солей при изменении pH или протеканием побочных реакций, вызываемых недостаточной очисткой препаратов.

Строение азокрасителей изучали при помощи ИК-спектроскопии в таблетках KBr.

В ИК-спектрах азокрасителей, содержащих фрагменты гидроксильных производных аренов, наблюдается широкая полоса в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям гидроксильной группы. Смещение колебаний в область меньше 3600 см^{-1} свидетельствует о наличии водородных связей между молекулами. Особенно широкая полоса в области от 3550 до 3100 см^{-1} наблюдается на ИК-спектре азокрасителя, содержащего в своем составе фрагмент молекулы резорцина, что можно объяснить наличием двух гидроксильных групп.

Деформационные колебания гидроксильных групп отчетливо прослеживаются в виде широкой полосы в области $1290\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ (для азокрасителей,

содержащих фрагмент молекулы фенола, 1-нафтола, 2-нафтола). В ИК-спектре азокрасителя, содержащего фрагмент молекулы резорцина, данные колебания проявляются в виде широкой полосы при 1450 см^{-1} , такое смещение также объясняется наличием двух гидроксильных групп.

В ИК-спектрах азокрасителей, содержащих фрагменты аминопроизводных аренов, наблюдается широкая полоса в области $3500\text{--}3360\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям аминогруппы. Наличие широких полос в этой области спектра свидетельствует о наличии водородных связей между молекулами (в случае азокрасителя, содержащего фрагмент молекулы 1,3-диаминобензола, полоса существенно шире по сравнению со спектрами азокрасителей, содержащих фрагменты молекул анилина и 1-нафтиламина, и прослеживается в области от 3490 до 3250 см^{-1}).

Деформационным колебаниям аминогрупп соответствуют полосы средней интенсивности в области $1620\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ (для азокрасителей, содержащих фрагменты молекул анилина и 1-нафтил-



амин). В ИК-спектре азокрасителя, содержащего фрагмент молекулы 1,3-диаминобензола, данные колебания проявляются в виде более широкой полосы при 1570 см^{-1} , что объясняется наличием двух аминогрупп в составе молекулы.

На всех ИК-спектрах в виде слабых полос проявляются валентные колебания групп C–H в области $2950\text{--}2970\text{ см}^{-1}$.

Присутствие карбонильной группы C=O в составе всех исследуемых образцов подтверждается наличием сильной

полосы в области $1710\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям этой группы атомов.

Наличие азогруппы N=N подтвердилось во всех исследуемых образцах. Об этом свидетельствует присутствие полосы средней интенсивности в области $1580\text{--}1610\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, анализ ИК-спектров позволил нам сделать вывод о том, что предполагаемая структура красителей верна.

Литература

1. Г.Ю. Александрова, К.Г. Алексанян, И.Н. Меньшова. Влияние разобцающей группы на цвет и свойства азокрасителей. // Башкирский химический журнал. – 2013, № 1, т. 20, с. 84–88.
2. И.В. Боровлев. Органическая химия: термины и основные реакции. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2019. – 359 с.
3. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Том 1. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956. – 805 с.
4. Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. Физические методы определения строения органических соединений. Учебное пособие для химических вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 336 с.
5. О.А. Птицина, Н.В. Куплетская, В.К. Тимофеева и др. Лабораторные работы по органическому синтезу: Учеб. пособие для хим. и биол. спец. пед. ин-тов. – М.: Просвещение, 1979. – 256 с.
6. Л.Н. Николенко. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. – М.: Высшая школа, 1965. – 343 с.
7. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 3. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015, с. 351–393.
8. В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин. Практикум по органической химии: учебное пособие. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 592 с.
9. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. Том 2. – М.: Химия, 1970. – 800 с.
10. J. McMurry. Organic Chemistry. – Brooks/Cole, 2012. – 1384 p.

Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

Закон Крысина-Шихалиева

У органических реакций плохо развито чувство долга.

Следствия

1. Классическая реакция на новом объекте либо вообще не протекает, либо протекает в другом направлении.

2. То, что получилось один раз, не обязано получиться ещё раз.

3. Если синтез с контрольным количеством вещества прошёл удачно, все последующие будут безуспешны.

Закон идеальной чистоты. Если в лаборатории ежедневно проводить уборку, а не синтезы, то в ней будет идеальная чистота.



Профильное образование



Виноградова Роза Айратовна

Педагог дополнительного образования МБОУ ДО «Центр естественных наук» г. Тарко-Сале (Пуровский район ЯНАО)

Новикова Полина Сергеевна

Обучающаяся объединения «Школа юного лаборанта-химика» МБОУ ДО «Центр естественных наук» г. Тарко-Сале (Пуровский район ЯНАО)



Ягоды брусники в аналитической и прикладной химии

Что можно сделать из брусники? Варенье, компот, пирог... А еще – кислотно-основный индикатор, целую палитру красок и объект исследования для химического практикума.

Химия – невероятно важная наука в жизни человека. С ней мы встречаемся на каждом шагу. Химия среди наук действительно является областью чудес и творчества. Никакая другая наука не дает возможность почувствовать себя настоящим волшебником: получить из одной

Химия сама создаёт свой объект. Эта творческая способность, сходная с творческой силой искусства, существенным образом отличает её от естественных и исторических наук.

Пьер Эжен Марселен Бертло

ягоды и краски, и химический реагент, и витамин. Ягоды всегда были вкусным лакомством и источником питательных веществ, в том числе витаминов. Однако эти представители флоры интересны не только своими полезными свойствами, но и в качестве объекта исследования.

Ягоды брусники. Состав и применение

Польза плодов брусники для человеческого организма обусловлена их уникальным химическим составом, включающим витамины группы А, В, С, РР; микроэлементы – железо, марганец; флавоноиды; дубильные соединения; сахарозу и фруктозу; пищевые волокна и крахмал.

Все плоды и ягоды содержат большое количество воды, иногда до 80–90 % от их общей массы. Но это необыкновенно полезная «вода», так как в ней содержатся все те же вещества, которые относятся к регуляторам жизнедеятельности человека (сахара, кислоты, минеральные соли, растворимые витамины и т.д.). Она благоприятно сказывается на водно-солевом обмене, утоляет жажду и, в отличие от простой воды, одновременно препятствует задержке в организме лишней жидкости.

Калорийность плодов брусники составляет всего 46 ккал на 100 г. Но они покрывают суточную потребность человека в витаминах и микроэлементах. Ягода оказывает комплексное воздействие на организм. Она обладает иммуностимулирующим и противовоспалительным действием.

Какие наиболее интересные соединения находятся в бруснике?

Аскорбиновая кислота (или витамин С) – органическое соединение, являющееся одним из основных питательных веществ в рационе человека, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Выполняет биологические функции восстановителя и кофермента некоторых метаболических процессов, является антиоксидантом.

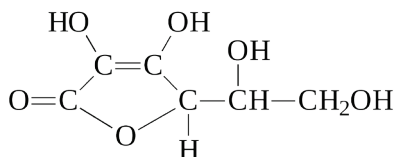


Рис. 1. Аскорбиновая кислота

Пектины – это студенистые вещества, входящие в состав клеточных оболочек растений. Они почти не перевариваются, но при этом энергично связывают и выводят из организма различные токсины, а также вредные соли тяжелых металлов (свинца, цинка, меди, кобальта, стронция и т.д.).

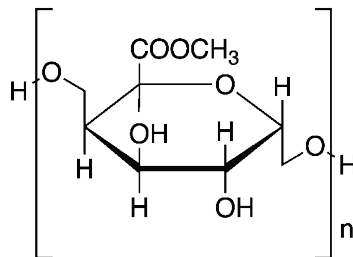


Рис. 2. Пектин (примерное строение)

Антоцианы – растительные гликозиды, содержащие в качестве агликона (не углеводной части) антоцианидины – замещённые 2-фенилхромены.

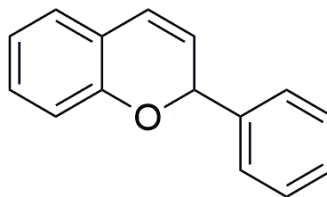
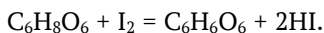


Рис. 3. 2-фенилхромен

Удивительное многообразие цветов в природе создаётся простыми средствами, находящимися в «химическом отделе» фабрики растительного мира, – двумя видами пигментов. Первый вид – ксантины (каротин, ксантофилл, флавоны), они окрашивают лепестки цветов в жёлтый, оранжевый цвета; второй – антоцианы, придающие лепесткам красный, голубой и фиолетовый цвета. Стоит отметить, что пигменты растений могут быть химическими индикаторами. Эти растительные красители изменяют свой цвет в зависимости от кислотности среды.

Анализ содержания витамина С в плодах брусники

В основе анализа содержания витамина С в образцах лежит титриметрический метод количественного определения аскорбиновой кислоты на основе иодометрии. При прямом титровании аскорбиновой кислоты раствором иода происходит окислительно-восстановительная реакция:



Если в качестве индикатора присутствует крахмал, в конечной точке титрования появляется синее окрашивание реакционной массы.

Работа состоит из 4 этапов:

1. Приготовление растворов титранта (раствор иода) и индикатора (раствор крахмала).

2. Подготовка проб для анализа: растирание ягод в фарфоровой ступке пестиком, экстракция витамина С из ягодной массы дистиллированной водой (рис. 4).

3. Проведение анализа содержания витамина С в образцах: титрование aliquоты водного экстракта ягод (рис. 5), запись результатов.

4. Расчет содержания аскорбиновой кислоты в ягодах (массы аскорбиновой кислоты в мг на 100 г ягод).

Мы обнаружили, что содержание витамина С в свежих ягодах брусники 67,6 мг на 100 г ягод. Суточная потребность взрослого человека в витамине С около 90 мг, следовательно, для обеспечения этой потребности человеку достаточно съесть 130 г брусники в день.

Качественный анализ содержания пектина в плодах брусники

Для определения содержания пектина в бруснике мякоть ягод вместе с кожцей подвергали кислотному гидролизу – экстрагированию с применением 1,1 % HCl в течение 1–2 ч при температуре 60–70 °С (рис. 6). Для осаждения пектина из солянокислой вытяжки в качестве осадителя применяли этиловый спирт, так как пектин нерастворим в спирте (рис. 7).



Рис. 4. Приготовление проб методом водной экстракции витамина С из ягод



Рис. 5. Количественный анализ – титрование проб раствором иода

Наблюдалось незначительное образование хлопьевидного осадка, то есть пектин присутствует в ягодах брусники. Для достижения максимального выхода пектина с одновременным сохранением его желеобразующих свойств необходимо добиться оптимальной сбалансированности основных экстракционных параметров: pH гидролизующего агента, температуры и длительности экстракции.

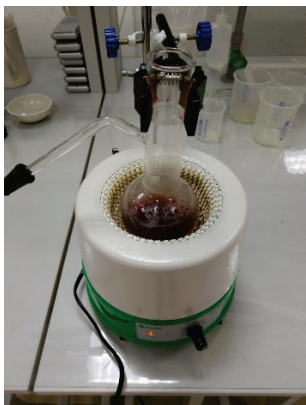


Рис. 6. Кислотный гидролиз



Рис. 7. Осаждение этиловым спиртом

Качественный анализ содержания органических кислот в ягодах брусники

Качественной реакцией на наличие ионов водорода в растворе является взаимодействие с карбонат-ионом. В результате взаимодействия образуется угольная кислота, которая сразу же распадается на углекислый газ и воду.



Для демонстрации наличия кислоты в ягодах брусники небольшое количество ягод размяли в ступке и к полученной массе прилили раствор пищевой соды NaHCO_3 . Наблюдалось бурное вспенивание (рис. 8), что говорит о выделении газа, а значит, о значительном содержании органических кислот в ягодах брусники.

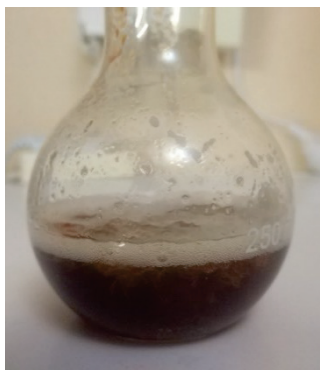


Рис. 8. Результат взаимодействия ягод брусники с раствором пищевой соды

Определение кислотности среды водных растворов с помощью сока брусники

Индикатор – соединение, позволяющее визуализировать изменение концентрации какого-либо вещества или компонента, например, в растворе при титровании, или быстро определить pH и некоторые другие параметры. Пигменты растений могут быть кислотно-основными индикаторами.

Для получения раствора индикатора ягоды растирали в ступке с небольшим

количеством чистого речного песка и добавляли несколько миллилитров спирта. Необходимым условием является экстракция пигмента (краски) данным растворителем. После этого экстракт нейтрализовали мелом, так как сок ягод содержит природные кислоты, добавили небольшое количество воды и профильтровали (рис. 9).



Рис. 9. Получение экстракта антоциана из ягод

Полученную вытяжку из ягод (раствор индикатора) мы добавляли в растворы разной кислотности: 10 % раствор сильной кислоты (серной кислоты H_2SO_4), слабой кислоты (уксус), 10 % раствор сильного основания (NaOH), раствор соды в качестве слабощелочного раствора. Кроме этого, мы разбавляли раствор сильной щелочи, последовательно изменяя его концентрацию.

Все растворы получились разного цвета (рис. 10–13). Наиболее выразительно индикатор из брусники (исходный цвет красный) изменяет цвет в щелочных растворах (окраска от зеленого до желтого, в растворе соды до сиреневого). Изменение окраски происходит благодаря тому, что в ягодах брусники есть антоцианы. В продолжение эксперимента можно составить шкалу зависимости окраски индикатора из ягод брусники от количественного показателя pH, измерив его с помощью pH-метра в растворах разной кислотности.

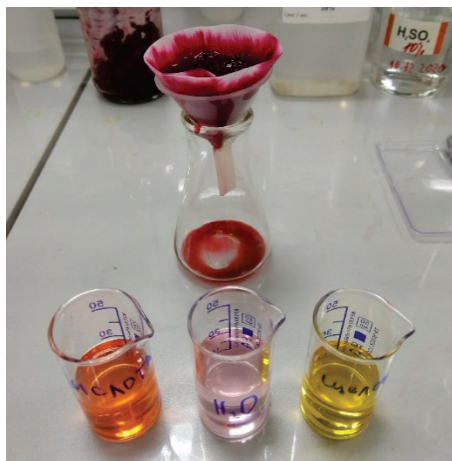


Рис. 10. Изменение окраски растительного индикатора из брусники в кислой (слева) и щелочной (справа) среде



Рис. 11. Изменение окраски в сильной (слева) и слабой (справа) кислотах

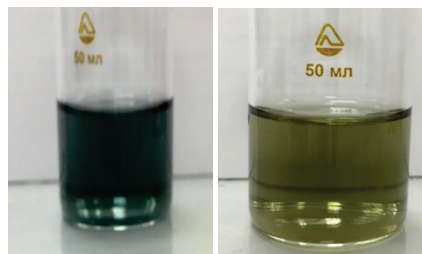


Рис. 12. Изменение окраски в щелочных растворах разной концентрации (слева направо от меньшей к большей)



Рис. 13. Спектр изменения окраски ягодного экстракта в средах разной кислотности (слева направо от сильнокислой к нейтральной среде, далее от сильнощелочной к слабощелочной, последний раствор – пищевой соды)

Использование пигмента ягод брусники в приготовлении темперных красок

Темперные краски или **темпера** (итал. *tempera*, от латинского *temperare* – «смешивать краски») – водоразбавляемые краски, изготовленные на основе эмульсионного связующего и пигмента. Яичная темпера была особенно распространена в средние века и долгое время применялась даже после появления масляных красок. Краска, приготовленная на яичной основе, легко растворяется, смешивается и практически не изменяет свой цвет при высыхании, не светлея и не темнея. Работы, выполненные яичной темперой, очень долго сохраняют насыщенность и яркость цвета.

Как приготовить краски из пигмента ягод брусники?

1. Отделить желток от белка сырого куриного яйца. Смешать его с несколь-

кими каплями оливкового масла. Эмульсия готова.

2. В ягодную кашу без сока и кожицы (предварительно выпарив лишнюю воду) ввести нужное количество эмульсии.

3. Перемешать все компоненты будущей краски до сметанообразного состояния. Краску поместить в емкость с крышкой.

4. Чтобы получить разные цвета краски, добавить раствор кислоты или щелочи (рис. 14).

Яичная натуральная темпера годна для работы в течение 3–4 суток, после чего она начинает быстро разлагаться, теряет силу цвета и не сцепляется с грунтом. Хранить приготовленную краску нужно в холодильнике.



Рис. 14. Пример получения красок разных цветов из ягод брусники (для демонстрации вытяжка из ягод подсушена)



Рис. 15. Использование темперных красок из ягод брусники в творческой работе

Изучение свойств и способов применения ягод брусники в наших лабораторных исследованиях позволило составить сборник практических опытов¹, в котором приведено описание проведения анализа содержания витамина С, пектина и органических кислот в бруснике, способов использования ягод в качестве

индикаторов и красящих пигментов. Сборник, иллюстрированный реальными фотографиями экспериментов, непременно заинтересует школьников и педагогов на уроках химии и биологии и может стать практическим пособием для тех, кто захочет воспроизвести и усовершенствовать наши исследования.

Литература

1. Аверьянова Е.В., Митрофанов Р.Ю. Пектин. Получение и свойства: методические рекомендации для студентов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. тех. ун-та, 2006. – 44 с.
2. Государственная Фармакопея Российской Федерации XIII, том II. Общие методы анализа. – М.: ФЭМБ, 2015. – 1292 с.
3. Естествознание. Энциклопедический словарь. – М., 2002.
4. Витамин С: что это такое и с чем его едят. // OUM.RU Здоровый Образ Жизни. – <https://www.oum.ru/literature/zdorovje/vitamin-c-chto-eto-takoe-i-s-chem-ego-edyat/>.
5. Шоева О.Ю. Антоцианы: секреты цвета. // Химия и жизнь, 2013, Вып. 1, с. 13–17.
6. Брусника обыкновенная. // Здоровье – <https://lektrava.ru/encyclopedia/brusnika-obyknovennaya>.

Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

Достаточное условие подтверждения структуры. Структуру вещества можно считать доказанной, когда для этого необходимо игнорировать не более 50% пиков в его спектре.

Необходимое условие подтверждения структуры. Если аналитические данные не подтверждают структуру вещества, от оных необходимо избавиться.

¹ <http://www.purcen.ru/about/education/metodicheskaya-kopilka/>

Эксперимент



Морозова Наталья Игоревна

Закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук, доцент СУНЦ МГУ. Основное занятие – преподавание химии 11-классникам, методическая работа, научная работа в области радиохимии и органического катализа, организация дистанционного обучения и очных мероприятий для школьников.

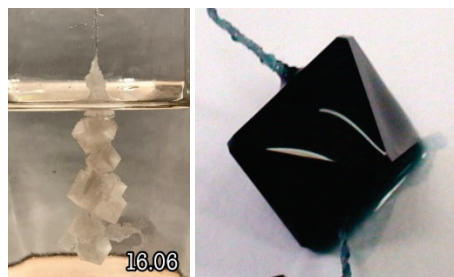
Форма кристаллов. Симметрия и красота

Когда мы говорим о красоте кристаллов, то имеем в виду не столько их размер, сколько форму. Ведь большой кристалл может быть неправильно сформированным, дефектным, и какая же в нём тогда красота?

Но почему правильные кристаллы имеют определённую форму? И можно ли её изменить? Попробуем сформулировать практические советы, базирующиеся на теоретических знаниях.

В основе всего – симметрия

Каждое кристаллическое вещество имеет свойственную ему внешнюю форму кристалла. Например, для хлорида натрия эта форма – куб, для хромокалиевых квасцов – октаэдр. И даже если сначала такой кристалл имел неправильную форму, при свободной кристаллизации он всё равно рано или поздно превратится в куб или октаэдр. Более того, если кристалл с правильной формой специально испортить, например, отбить у него вершины, повредить ребра и грани, то при дальнейшем росте такой кристалл начнёт самостоятельно «залечивать» свои повреждения. Был даже проведен такой опыт: из кристалла поваренной соли выточили шар, а потом поместили его в насыщенный раствор NaCl, и спустя некоторое время шар сам превратился в куб!



Кубики хлорида натрия, растущие на нитке (слева), и октаэдр хромокалиевых квасцов (справа)

Причина в том, что кристаллы имеют внутреннюю симметрию. Симметрия строения кристалла на уровне атомов и молекул во многом определяет симметрию его внешней формы (естественной огранки).

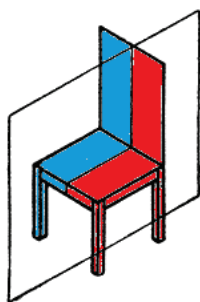
Что такое симметрия, интуитивно понятно, это слово мы употребляем и в быту: вот у мамы котлетки симметричные, а у дочки – нет... Но вообще-то симметрия имеет строгое математическое определение. **Симметрия** – это свойство объекта

Плоскость симметрии

Иначе её называют плоскостью зеркального отражения. Это воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две равные части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой. Многие хорошо известные нам фигуры и предметы обладают симметрией относительно плоскости.



Сердечко и бабочку можно представить себе разделёнными плоскостью симметрии на две одинаковые части. А квадрат имеет целых 4 плоскости симметрии!



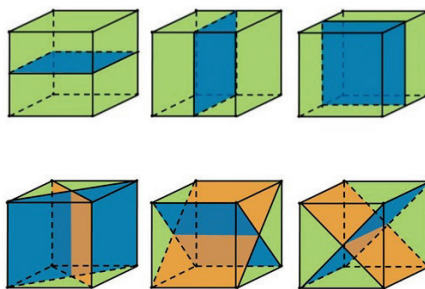
Стул – объёмный предмет с плоскостью симметрии. Части, на которые она делит стул, раскрашены разными цветами

Кубический кристалл NaCl имеет 9 плоскостей симметрии: 3 проходят через середины противоположных граней, деля куб на 2 одинаковых параллелепипеда, и 6 – через диагонали противоположных

совмещаться с собой в различных положениях путём поворотов, отражений, параллельных переносов либо комбинации этих операций – элементов симметрии.

Поговорим о самых простых элементах симметрии.

ложных граней, деля куб на 2 одинаковых треугольных призмы.



Плоскости симметрии куба

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ – основной минерал фосфора. Его кристаллы похожи на карандашники, заточенные с обеих сторон. У них 3 плоскости симметрии, разрезающих кристалл по каждому вертикальному ребру, 3 – по серединам вертикальных граней, и одна горизонтальная, делящая кристалл посередине – всего 7.



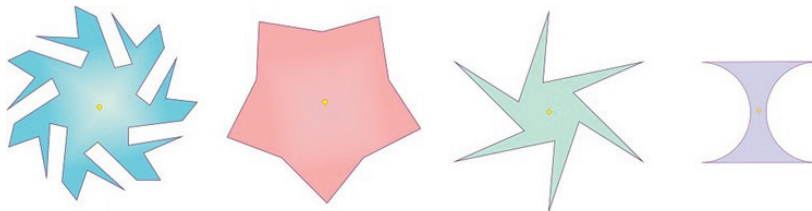
Схематическое изображение и реальные кристаллы апатита. Увы, они имеют не слишком правильный вид, ведь форма кристалла зависит не только от симметрии кристаллической решетки...

(wgems.ru/wp-content/uploads/2017/05/Кристаллы-апатита.jpg)

Ось симметрии

Ось симметрии (она же поворотная ось или ось вращения) n -го порядка – вообразимая прямая, поворотом вокруг

которой на $1/n$ часть полного оборота можно привести объект к совпадению с самим собой.



Плоские фигуры с осями симметрии 7-го, 5-го, 6-го, 2-го порядка (слева направо). Обратите внимание, что четвёртая фигура имеет еще и две плоскости симметрии, а вторая – целых пять (найдите их сами!)

Самая симметричная плоская фигура – круг – имеет ось симметрии бесконечного порядка, ведь круг можно поворачивать на любой угол, и он без проблем совмещается сам с собой. А у объёмной фигуры – шара – бесконечное количество поворотных осей бесконечного порядка!



Предметы с осью симметрии бесконечного порядка

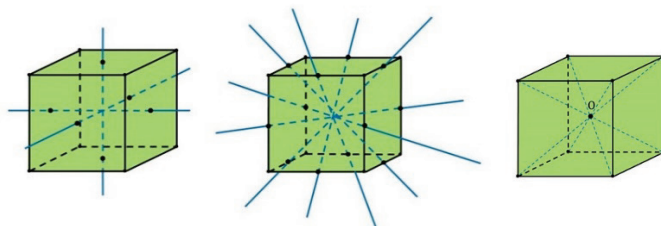
(<https://avatars.mds.yandex.net/get-pdb/51720/583bf468-2055-4053-ac1c-f3ab5335310b/s1200?webp=false>)

Но в кристаллах такого, конечно, не бывает. В них возможны только пять

видов осей симметрии: 1-го порядка (она присутствует у всех объектов, фактически это означает несовместимость объекта с собой при вращении на часть полного оборота), 2-го порядка (наблюдается совпадение через 180°), 3-го порядка (совпадение через 120°), 4-го порядка (через 90°) и 6-го порядка (через 60°). Осей 5-го порядка в правильном кристалле не может быть, 7-го и т.п. тоже, т. к. с ними не получается сплошной бесконечно повторяющейся трёхмерной структуры. Оси симметрии такого порядка есть в живой природе, которая таким способом как будто «избегает кристаллизации». Однако заметим, что существуют удивительные структуры – квазикристаллы, открытые в 1982 г.¹ В них проявляются «запрещённые» элементы симметрии, в частности, оси 5-го порядка. Но строгая периодичность в квазикристаллах не соблюдается.

У кристалла NaCl 13 осей симметрии: три – 4-го порядка, проходящие через центры противоположных граней, шесть – 2-го порядка, проходящие через середины противоположных ребер, и четыре – 3-го порядка, проходящие по внутренним диагоналям куба.

² Подробнее о квазикристаллах см. статьи: Левицкий М.М. Невозможная реальность. Явление, скрывавшееся семьдесят лет. // Потенциал. Химия. Биология. Медицина. – 2015, № 11, с. 12 – 25; Левицкий М.М. Невозможная реальность. Открытие, изменившее судьбы учёных. // Потенциал. Химия. Биология. Медицина. – 2015, № 12, с. 17 – 29.



Оси симметрии куба

А у апатита? Одна ось 6-го порядка проходит через противоположные вершины (она совпадает с осями 2-го и 3-го порядка), через середины противо-

положных вертикальных граней проходят три оси 2-го порядка, и столько же – через середины вертикальных ребер. Всего 7.

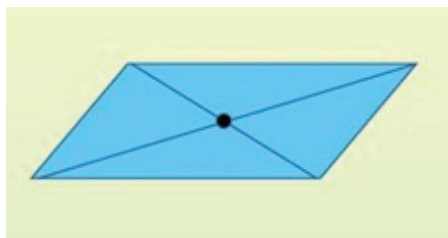
Центр симметрии

Объект имеет центр симметрии, если любая прямая, мысленно проведенная через него, на противоположных сторонах объекта проходит через одинаковые точки. Таким образом, на противоположных сторонах кристалла, имеющего центр симметрии, находятся одинаковые грани, ребра и углы.

У кристалла NaCl он есть (находится в точке O на рисунке выше). А у кристалла апатита?

Описанные элементы симметрии нельзя ранжировать: мол, этот главнее, а этот второстепенный. Объект может обладать центром симметрии, но не иметь плоскостей симметрии – например, параллелограмм. А может иметь

поворотные оси, но обходиться без центра симметрии. Так, у двух левых фигур на первом рисунке предыдущего раздела центр симметрии отсутствует. А у двух правых – есть. Проверьте!



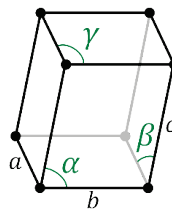
Параллелограмм (помимо центра симметрии, у него есть еще поворотная ось 2-го порядка)

Элементарные ячейки

Комбинации элементов симметрии определяют тип элементарной ячейки. **Элементарная ячейка** – это минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом. Элементарную ячейку можно описать шестью параметрами – это длины сторон a , b , c и углы между ними α , β , γ .

Самая низкосимметричная ячейка – **триклинная**. В ней все параметры разные, ни один из углов не является прямым. Можно сказать, что она имеет ось вращения 1-го порядка, но сути это не меняет: ячейка косая. Тем не менее из

неё можно построить бесконечно повторяющуюся структуру.



Триклинная элементарная ячейка

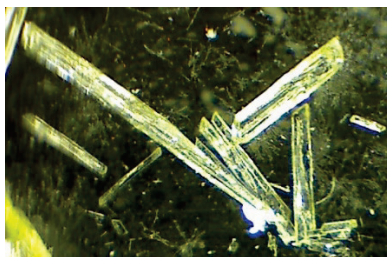
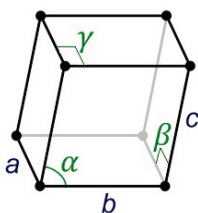
Триклинную ячейку имеет, например, волластонит – силикат кальция CaSiO_3 , или бирюза – основной фосфат меди-алюминия $\text{CuAl}_6(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Волластонит (https://natural-museum.ru/sites/default/files/albom/mineral/DSC_0458a1200.jpg) и брошь с бирюзой

Мы уже упоминали² две аллотропные модификации серы – моноклинную и ромбическую, которые имеют одинаковые молекулы, но разные способы их упаковки в кристаллах. Соответствующие элементарные ячейки так и называются: моноклинная и ромбическая. **Моноклинная** ячейка отличается от триклинной только тем, что углы β и γ прямые, и лишь

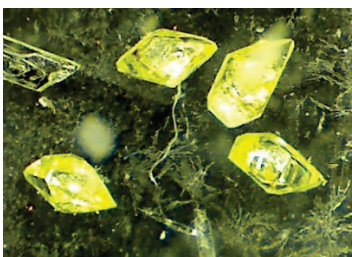
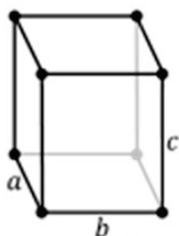
один угол α не равен 90° . Отсюда и название ячейки: вместо трёх углов-«клиньев» – один «клин». В моноклинной ячейке появляется плоскость симметрии, проходящая параллельно сторонам с углом α , ось 2-го порядка, расположенная перпендикулярно этой плоскости, и центр симметрии. Кристаллы моноклинной серы напоминают иглы.



Моноклинная элементарная ячейка и кристаллы моноклинной серы под микроскопом

Ромбическая ячейка ещё более симметрична: в ней все углы равны 90° , т. е. она представляет собой параллелепипед и имеет, кроме центра симметрии, 3 плоскости симметрии, проходящие через середины граней) и 3 поворотных оси 2-го порядка. Иногда этот тип элементарной ячейки называют

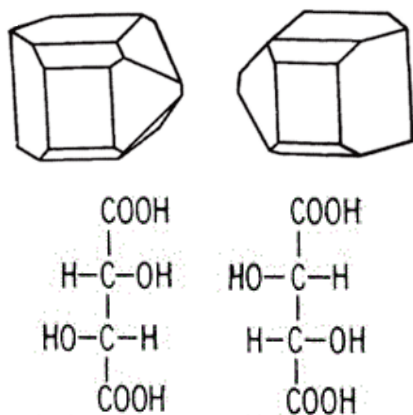
орторомбическим, подчёркивая ортогональность (перпендикулярность) сторон, в противовес геометрическому пониманию ромба как фигуры с углами, в общем случае отличными от прямых. А вот кристаллы ромбической серы на самом деле похожи на маленькие ромбики, а не на параллелепипеды.



Ромбическая элементарная ячейка и кристаллы ромбической серы под микроскопом

² Например, в статье: Морозова Н.И. Получаем кристаллы из раствора. // Потенциал. Химия. Биология. Медицина. – 2021, № 2, с. 63 – 75.

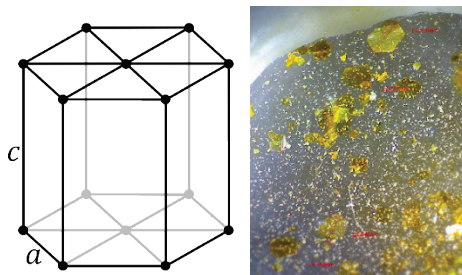
Ромбическую ячейку имеет также винная кислота. На самом деле это не одно вещество, а разные – «правая» и «левая» винные кислоты, или D-винная и L-винная. Их открыл в 1844 г. французский учёный Луи Пастер. Изучая под микроскопом их кристаллы, он обратил внимание, что по форме одинакова лишь половина кристаллов, а другая половина выглядит, как их отражение в зеркале. Он вручную разделил эти два вида кристаллов и изучил их свойства. Оказалось, что растворы этих веществ вращают плоскость поляризации света в разных направлениях: один вправо, а другой на тот же угол, но влево. Различие в свойствах, в том числе в форме кристаллов, обусловлено оптической изомерией молекул винной кислоты.



Кристаллы D-винной и L-винной кислоты и их структурные формулы

Иодид свинца PbI_2 , эксперименты с которым мы обсуждали, говоря о размере кристаллов³, имеет **гексагональную ячейку**. Это правильная шестиугольная призма, что-то похожее на толстую гайку без дырочки в середине. Параметры a и b равны между собой, но не равны c ; единственный не прямой угол $\gamma = 120^\circ$. Фигура весьма симметричная: кроме центра симметрии, у неё есть ось

6-го порядка (а также 3-го и 2-го) и 7 плоскостей симметрии (3 проходят по боковым ребрам, перпендикулярным шестиугольной грани, 3 – по серединам боковых сторон, и одна, перпендикулярная им, делит шестиугольник на два других, поменьше).

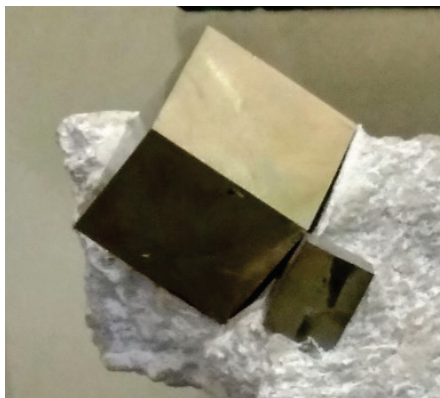
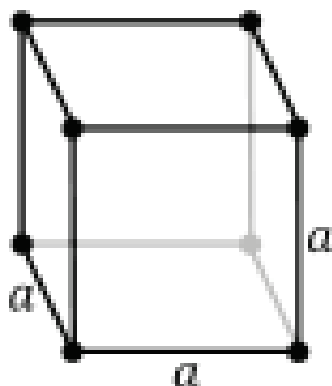


Гексагональная элементарная ячейка и шестиугольные кристаллы PbI_2 под микроскопом

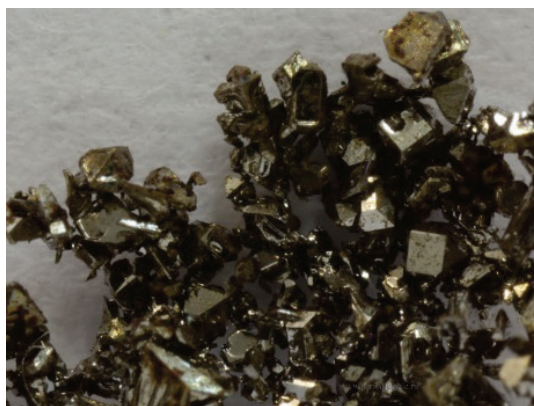
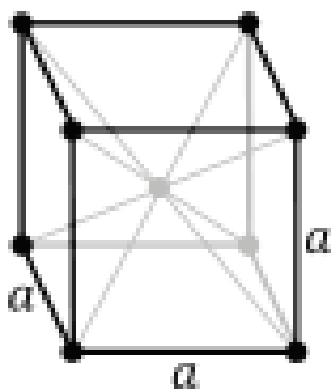
Мы не будем здесь перечислять все возможные типы элементарных ячеек, но нельзя не сказать о **кубической ячейке** – самой симметричной из всех. Элементы симметрии куба мы уже рассматривали, их количество действительно впечатляет. На примере кубической ячейки хочется показать, что «кубики» бывают разными. Пирит FeS_2 образует так называемую примитивную кубическую ячейку: атомы находятся только в вершинах кубика. Но в кристалле железа, также кубическом, в середине куба также находится атом. Это объёмноцентрированная кубическая ячейка. А поваренная соль имеет гранецентрированную кубическую ячейку: помимо вершин, атомы располагаются в центре каждой грани.

Как мы видим, внутренняя симметрия часто проявляется в форме кристалла. Но кристаллы с кубической ячейкой не обязательно образуют кристаллы-кубики, а с ромбической – не всегда будут параллелепипедами. Элементы симметрии могут повторяться у ячейки и кристалла, а могут и не совпадать.

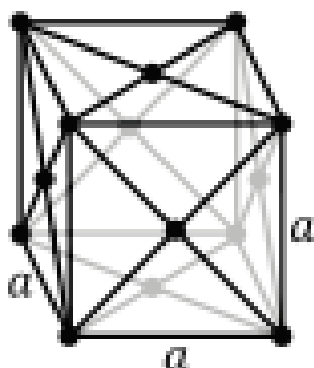
³ Это было в статье: Морозова Н.И. Размер кристаллов. Почти и побольше? // Потенциал. Химия. Биология. Медицина. – 2021, № 3, с. 64 – 75.



Примитивная кубическая ячейка и кристаллы пирита FeS_2



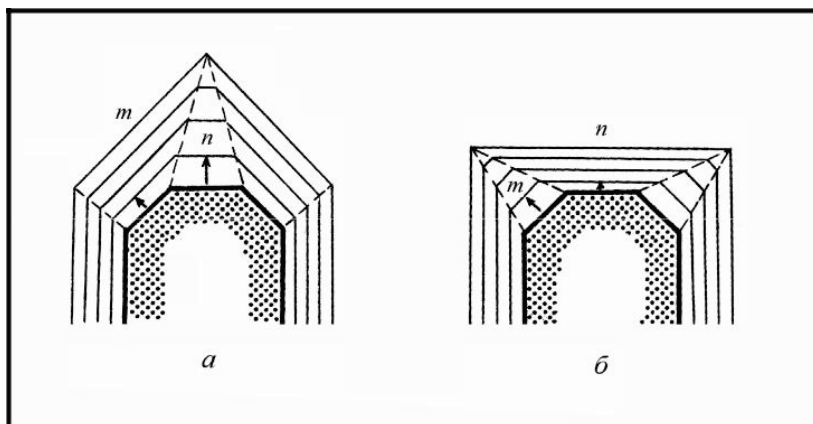
Объёмноцентрированная кубическая ячейка и крупнокристаллическое железо
(<https://spacegid.com/wp-content/uploads/2016/02/Vyirashhennyye-kristallyi-zheleza-----mikroskopicheskie-kopii-kristallov-vnutrennego-yadra.jpg>)



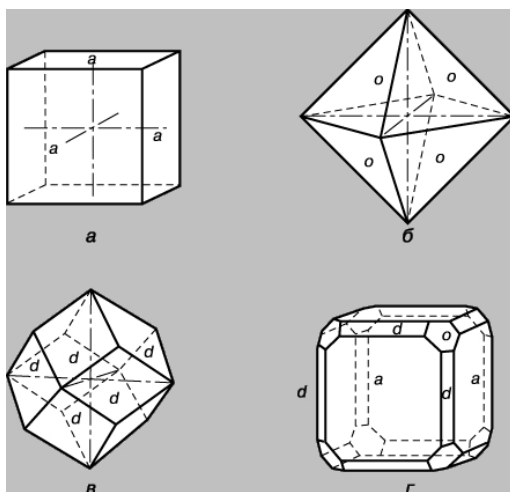
Гранецентрированная кубическая ячейка и кристаллы поваренной соли NaCl на нитке

Различие форм связано с тем, как именно укладываются одинаковые «кирпичики». Ведь из прямоугольных кирпичей можно сложить совсем не прямо-

угольные конструкции. Точно так же и кристалл может принимать ту или иную форму, в зависимости от того, с какой скоростью растут его грани.



Различный рост первоначально одинаковых кристаллов. На левом кристалле грань m нарастала быстрее грани n , а на правом, наоборот, медленнее
[\(https://studfile.net/preview/5281571/page:2/\)](https://studfile.net/preview/5281571/page:2/)



Формы кристаллов с одинаковой элементарной ячейкой (кубической), образующиеся за счёт преимущественного роста определенных граней
https://i1.wp.com/dic.academic.ru/pictures/enc_colier/6739_008.jpg

Какие-то грани в определённых условиях получают преимущественное развитие, а какие-то сходят на нет, в результате одна и та же элементарная ячейка даёт огромное разнообразие форм кристаллов, и лишь углы между

соответствующими гранями всегда постоянны. Одинаковые грани помечены на рисунке выше одинаковыми буквами.

Что же это за условия, регулирующие упаковку элементарных «кирпичиков» вещества?

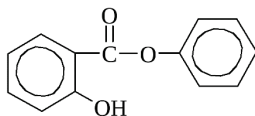
Влияние температуры на форму кристаллов

Мы уже обсуждали, что при повышении температуры образование зародышей замедляется, поскольку тепловые колебания способствуют разрушению потенци-

альных зародышей, а рост кристаллов ускоряется, так как нагревание способствует диффузии вещества к поверхности кристаллов. Поэтому при более высоких

температурах кристаллы получаются крупнее. Но не только крупнее, а еще и правильнее! Тепловые колебания растут, увеличивается подвижность частиц, и они легче находят «свое» место на поверхности растущего кристалла.

Учёный-кристаллограф Алексей Васильевич Шубников проследил влияние температуры на форму кристаллов салола, выпадающих из расплава⁴. Салол – лекарственное средство, производное салициловой кислоты, белые кристаллы с ромбической элементарной ячейкой. Это вещество плавится при температуре около 42 °С и способно долго сохраняться в переохлажденном состоянии значительно ниже температуры плавления. (Помните пересыщенные растворы? Переохлажденные расплавы существуют по тем же причинам).

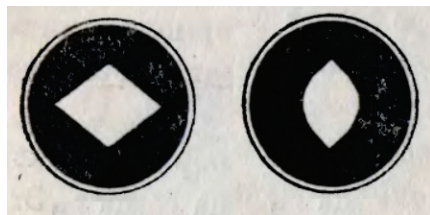


Салол (фенилсалицилат)

А.В. Шубников ввёл зародыши твердого салола в переохлажденную до комнатной температуры каплю салола и под микроскопом увидел появление большого числа кристаллов, имеющих форму лодочек. Затем он вводил зародыши в только что расплавленный салол, то есть инициировал кристаллизацию при температуре, близкой к температуре плавления, и увидел, что в таких условиях кристаллы всегда образуются в форме ромбиков. Систематические опыты показали, что лодочки образуются при температуре ниже 23 °С, а ромбы – не ниже 30 °С. В интервале между этими температурами вырастают промежуточные формы, своего рода комбинации лодочки с ромбом.

Обратите внимание, что здесь речь не идёт об образовании разных аллотропных модификаций (как, например, в процессе кристаллизации серы при разных температурах) или выделении раз-

ных кристаллосольватов, каждый из которых устойчив в определённом температурном интервале. В данном опыте кристаллизуется одно и то же вещество с одной и той же кристаллической решёткой, но в разных формах!



Кристаллы салола, образующиеся при температурах выше 30 °С (слева) и ниже 23 °С (справа)

Какая форма кажется вам более правильной? Разумеется, ромб.

Значит ли это, что для получения правильных кристаллов необходимо как можно больше увеличивать температуру? Здесь главное – не перестараться. Если мы нагреем вещество выше температуры плавления, оно просто не будет кристаллизоваться. Если мы сильно нагреем раствор, то растворимость вещества может столь же сильно повыситься, и кристаллы не выпадут. Придётся охлаждать...

Многое зависит не только от абсолютных значений температуры, но и от скорости её изменения. При медленном охлаждении этилового спирта он кристаллизуется при температуре -114,5 °С, образуя белую снегообразную массу мелких правильных кристалликов. Но если охлаждение вести с большой скоростью (например, опустить тонкую ампулу со спиртом в жидкий азот с температурой -196 °С), спирт застынет так быстро, что его молекулы не успеют построить правильный кристалл, и получится прозрачное стекло с молекулами, расположенными как попало.

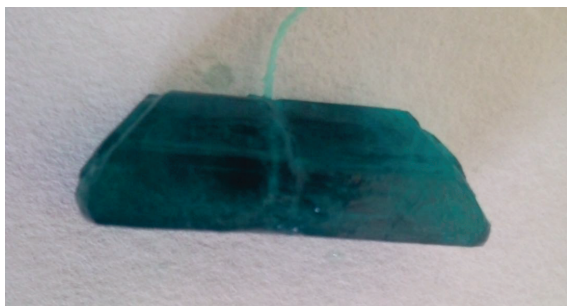
Тем не менее мы вновь и вновь наступаем на одни и те же грабли, пытаясь получить кристаллы при охлаждении. У этого есть свои резоны: ведь про-

⁴ А.В. Шубников. Образование кристаллов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 22-23, 50-52

изводительность кристаллизации при уменьшении температуры повышается, т. е. в осадок выпадает больше вещества. Если вам нужно вещество как таковое, то всё в порядке. Но если вам нужны красивые кристаллы, вас ждет разочарование.

У температурного фактора в запасе еще одна злая шутка. Допустим, вопреки всему вам удалось выделить приличные кристаллы, охлаждая раствор в снегу, и теперь вы хотите эти кристаллы отфиль-

тровать. Полезный совет: лучше это делать примерно в тех же условиях, выйдя на холодную улицу или зайдя в холодильную камеру. А если это невозможно, то проводить фильтрование как можно быстрее и оперативно высушить отфильтрованные кристаллы. Ведь каждую секунду после того, как вы вынули раствор из снега, его температура увеличивается, растворимость повышается, и кристаллы начинают растворяться, оплывать.



$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: практически правильный кристалл, полученный из тёплого раствора (слева), и «оплывшие леденцы», помещённые в обычные условия после кристаллизации в ледяной воде (справа)

Влияние чистоты вещества на форму кристаллов

Некоторые вещества на одних гранях кристаллов адсорбируются, а на других нет. Свободно растут только незанятые грани, поэтому изменяется форма кристалла.

Обычно кристаллы хлорида натрия имеют форму кубиков. Но когда они образуются в присутствии мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), то приобретают октаэдрическую форму. Мочевину нужно добавлять довольно много: 15 – 20 % от массы раствора. Интересно, что у квасцов всё наоборот: из чистых водных растворов они кристаллизуются в форме октаэдров, а из растворов, содержащих мочевину – в виде кубов. Октаэдры NaCl также удаётся вырастить при кристаллизации соли из раствора с добавкой небольших количеств нитрата свинца и серной кислоты.

Если кристаллы хлорида натрия растут при испарении раствора с пористой

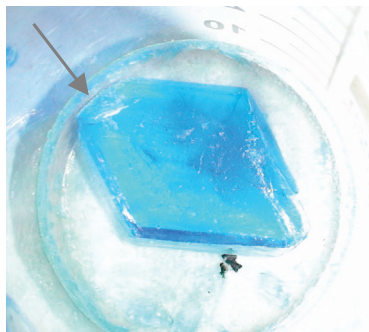
поверхности, то они часто приобретают форму волокон. В случае испарения раствора поваренной соли с поверхности бумаги в присутствии жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ удалось получить сростки кристаллов в форме веточек – дендритов. Для этого экспериментаторы свернули прямоугольный кусочек фильтровальной бумаги в цилиндр диаметром 2 – 3 см и высотой 15 – 25 см и закрепили его вертикально в чашке Петри. В чашку насыпали поваренную соль (почти доверху), добавили четверть чайной ложки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемешали и долили воды, так чтобы она хорошо смочила соль и раствор начал подниматься вверх по фильтровальной бумаге. Вода постепенно испаряется с поверхности бумаги, и на ней растут кристаллы, а за счёт капиллярного эффекта⁵ вверх поднимаются свежие порции раствора.

⁵ Капиллярный эффект состоит в подъеме или опускании жидкости в узких каналах или порах. Это происходит за счет того, что жидкость стремится смочить поверхность канала. Поэтому она может подняться вверх, несмотря на силу притяжения.



Октаэдры NaCl , выросшие в присутствии карбамида, и волокна NaCl , полученные в присутствии жёлтой кровяной соли (http://chemistry-chemists.com/N9_2009/5-20.pdf)

Влияние внешних ограничений на форму кристаллов

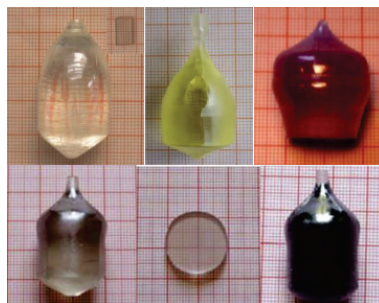


Кристалл медного купороса, упёршийся углом в стенку стакана. Этот угол больше не растет ☹

Наука склонна к абстракции, но в реальности кристалл растет в конкретном сосуде, и размер у этого сосуда не бесконечный. Кристалл сохраняет при росте характерную форму, пока есть свободное пространство. Но как только он дойдет

до стенки – рост в этом направлении волей-неволей прекратится.

Форма монокристаллов, получаемых по методу Чохральского – вытягиванием кристалла вверх от ограниченной свободной поверхности большого объема расплава – связана с особенностями условий их роста⁶.



Кристаллы различных шеелитов, полученные методом Чохральского⁷

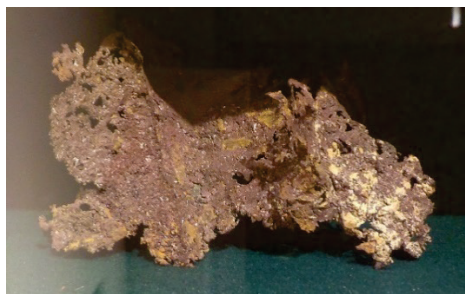
Многофакторное влияние

Помимо перечисленных, на форму кристаллов оказывают влияние и такие факторы, как давление, концентрация вещества, характер и интенсивность движения раствора и др., вплоть

до степени криворукости экспериментатора и его настроения. Поэтому кристаллы одного и того же вещества могут обнаруживать большое разнообразие форм.

⁶ Подробности см.: Носов Ю.Г. Ещё о способе Чохральского. // Потенциал. Химия. Биология. Медицина. – 2021, № 2, с. 7 – 9.

⁷ В.А. Морозов. Соединения со структурой шеелита в качестве люминесцентных материалов для светодиодов и измерителей температуры. // Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники. Звенигород, 18 ноября 2016 г.



Дендрит самородной меди

При неравномерном питании веществом отдельных частей растущих кристаллов образуются дендриты. Например, это случается, когда кристаллы растут в пористом материале: в тонких

трещинках горных пород или агрегатов других минералов; в вязкой среде, в рыхлых глинистых образованиях и т.д. В природе дендриты встречаются у самородных меди, серебра, золота, а также многих других минералов.

Яркий пример многофакторного влияния на форму кристаллов – снег. Крайне сложно найти две одинаковые снежинки. Теоретически кристалл льда должен быть шестиугольной призмой, поскольку имеет гексагональную элементарную ячейку. Но классическая снежинка представляет собой дендрит. Почему? Неравномерное питание бывает не только в стесненных условиях, но и при заметном перепаде температур и концентраций.



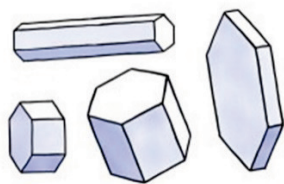
Разные снежинки (<http://scaramouch.ru/content/view/1116/>)

Так, на границе кристалла, растущего из газовой фазы, температура выше, чем в среде (т. к. при кристаллизации выделяется тепло). Поэтому случайные выступы оказываются при более низкой температуре, и на них кристаллизация идёт быстрее, чем на плоском участке поверхности. Соответственно, выступ растёт дальше. Причём чем быстрее начнёт расти та или иная часть поверхности снежинки, тем больше она выступает наружу и тем больше ускоряет свой рост. На выступе появляются новые неравномерности – бугорки, из которых растут ответвления. Так формируется дендрит.

Есть ещё одна причина, способствующая развитию дендрита: к выступам

быстрее попадают молекулы воды из среды. Ведь скорость перемещения молекул ограничена диффузией, и у основной поверхности концентрация молекул в воздухе понижена из-за их расходования на построение кристалла.

Вариации образующихся снежинок крайне разнообразны. Кроме температуры и концентрации молекул воды в воздухе (влажности воздуха), на формы снежинок влияет давление, скорость ветра, турбулентность воздушных потоков. Помимо дендритов-снежинок, вода может кристаллизироваться иглами, плоскими (и не очень) шестиугольниками, «гайками» и «катушками», производными от гексагональной формы с разным развитием граней.



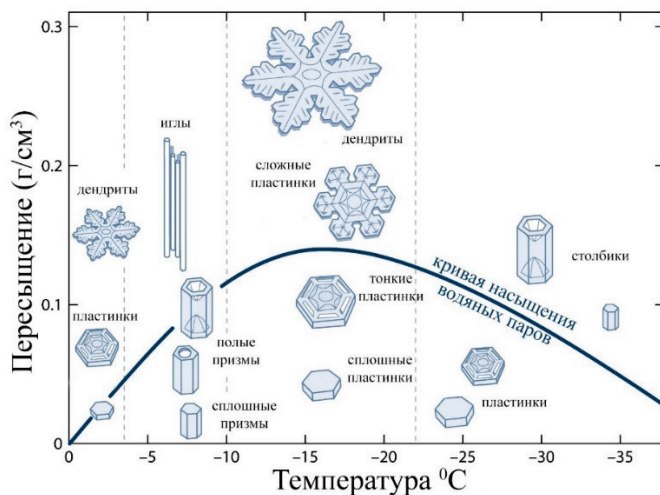
Возможные формы недендритных кристаллов льда



Почти шестиугольная снежинка с начинающимся формированием дендритной структуры (слева) и ледяной шестиугольник (справа)
(<http://uvovki.obychnogo.net/cont/sneg-krupnym-planom-krasivye-fotografii-snezhinok>)



«Катушка» и «иголка» («палочка») (<http://scaramouch.ru/content/view/1116/>)



Зависимость формы снежинок от температуры и влажности
(https://elementy.ru/images/kartinka_dnya/picture_of_the_day_spinel_7.jpg)

Механизмы формирования снежинок очень сложны и до конца не изучены. Ситуация осложняется ещё и

тем, что снежинки могут долго перемещаться вместе с восходящими потоками воздуха, многократно таять и

вновь кристаллизоваться. Это, конечно же, сильно изменяет их форму. Первая попытка проследить корреляцию между температурой, влажностью и формой снежинок была предпринята еще в 1936 г. японским учёным У. Накая, который искусственно выращивал снежинки в специальной холодильной камере с контролем условий. С тех пор интерес к этой области не

угасал. Было выяснено, что снежинки-звёздочки имеют тенденцию образовываться около -2°C и около -15°C , а «столбики» (шестигранные «карандашики» или толстые «гаечки», иногда «катушки») – примерно при -5°C и -30°C . При высокой влажности в районе -5°C получаются иголки. При низкой влажности снежинки напоминают гексагональные пластины.

Рекомендуем проделать

1. Получение кристаллов характерных форм.

Принцип получения кристаллов из растворов описан в уже упомянутой статье с говорящим названием «Получаем кристаллы из раствора». Начинаем с постановки цели: кристаллы какой формы мы хотим иметь? Идеальное «сырьё» для кубиков – хлорид натрия, октаэдры отлично формируются из разных квасцов, шестиугольные призмы – из иодида свинца (II) или пирофосфата натрия, а кристаллогидрат сульфата никеля (II) в боковой проекции похож на вытянутую

трапецию. Медный купорос, сульфат калия, тетраидрид олова кристаллизуются ромбами. Бромид свинца (II), ацетат натрия, бензойная или салициловая кислоты при благоприятных обстоятельствах дадут длинные иглы. Кристаллы дихромата калия напоминают слегка обгрызенные кирпичики, красная кровяная соль или дигидрофосфат калия – удлинённые кирпичики, заострённые с боков и смахивающие на гробики... Сделав выбор, готовим раствор, получаем из него кристалл-затравку и далее растим, пока не надоест.



Слева направо: кристаллы $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, KH_2PO_4

2. Влияние внешних факторов на форму кристаллов.

Опыт практически с любым веществом в этой области будет небольшим исследованием. Например, как будет изменяться форма кристаллов KH_2PO_4 , если варьировать температуру, режим перемешивания, добавлять различные примеси или пространственные ограничения? Далеко не все аспекты изучены для каждого вещества, так что это хороший блок тем для исследований.

3. Изучение ледяных кристаллов и снежинок.

Несмотря на то, что этой темой подробно занимались, она неисчерпаема. Ведите зимой дневник наблюдений, размещая в нём фотографии и описания внешнего вида снежинок с подробным указанием погодных условий: температура, влажность, атмосферное давление, скорость ветра... Попробуйте вывести свои закономерности. А если не удастся – просто насладитесь красотой.

Рекомендуем прочитать

В массе литературы о кристаллах легко потеряться. Приведём сначала то, что считаем классикой жанра. Это книги не только о кристаллах, в них вы найдете много разного и интересного:

Леенсон И.А. Занимательная химия для детей. – М.: Астрель, 2010. – 366 с.

Леенсон И.А. Удивительная химия. (В серии «О чем умолчали учебники».) – М.: НЦ ЭНАС, 2006, 2009, 2012, 2015, 2016.

Ольгин О.М. Чудеса на выбор. – М.: Изд. дом Мещерякова, 2010. – 224 с.

О кристаллических формах: Ерёмин Н.Н., Ерёмкина Т.А. Занимательная кристаллография. – М. МЦНМО, 2013. – 150 с.

О практическом выращивании кристаллов (кстати, там вы найдёте еще множество ссылок): Кристаллы. – <http://zircon81.narod.ru/Metodica.html>

О снежинках:

Великая теория снежинок. – <https://habr.com/ru/company/cloud4y/blog/483312/>

Скосарь В.Ю. Загадка воды. Кристаллы льда, снежинки. – http://samlib.ru/s/skosarx_wjacheslaw_jurxewich/zagadkaproishozhdenijawody-1.shtml

Ледяное совершенство. Как выглядят снежинки в электронный микроскоп. – <https://lenta.ru/photo/2010/12/31/snowflakes/>

Снежинки под микроскопом. – https://www.o8ode.ru/article/krie/ice_micro.htm

И «на закуску» – видеолекция об удивительных кристаллических структурах, невозможных с точки зрения обычной химии: Оганов А. «Запрещённая» химия, или как школьные двоечники оказались правы. – <https://www.youtube.com/watch?v=R0zwwbcWcNY>

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Вольфрам

Почему вольфрам – мой любимчик среди металлов? Я могу привести несколько доводов:

1) Начнем с названия. Оно сразу бросается в глаза, потому что напоминает нам о волках (нем. Wolf Rahm – «волчья пена»). Вольфрам, содержащийся в оловянных рудах, мешал выплавке олова, обращая его в пену шлаков («пожирал олово, как волк овцу»). Это один из немногих металлов, название которых может подходить как для человеческой фамилии, так и для имени, и не только немецких.

2) О физических свойствах:

- имеет самые высокие доказанные температуры плавления и кипения;
- высокая плотность – 19,25 г/см³;
- не только один из самых тяжелых, но и один из самых твердых металлов!

3) Самые интересные таковые химические свойства:

- имеет высокую коррозионную стойкость;
- практически нерастворим в соляной, плавиковой и разбавленной серой кислотах.

4) Применение:

- используется в нитях накаливания (за счет своей тугоплавкости);
 - важный компонент в инструментальных сталях высокого качества.
- 5) Атомный номер вольфрама – 74, и как тут не вспомнить о связи с математикой?
- в 2016 году было впервые решено диофантово уравнение $x^3+y^3+z^3=k$ при $k=74$;
 - сумма 74 с перевернутым числом 47 равна квадрату суммы его цифр ($74+47=112$);
 - существует 74 спичечных графа с 7 ребрами.



Пимонов Владимир Витальевич

Докторант группы «Наноматериалы» лаборатории Шарль Кулон университета Монпелье

Микроскопия нанотрубок

Ученые открывают всё новые факты и тенденции, которые постепенно перекочёвывают из научных статей в учебники... Но как происходят эти открытия? Наука сейчас забралась в такие глубины, что просто наблюдать со стороны и делать выводы недостаточно. Приходится исхитряться, чтобы грамотно построить эксперимент, организовать возможность наблюдения и обработать его результаты.

Добрый день, меня зовут Владимир. В прошлый раз, когда я публиковался в этом журнале¹, мы разбирали с вами, что же такое нанотехнологии, однако сегодня я расскажу вам об области моих исследований. Моя деятельность посвящена оптическому исследованию кинетики роста одностенных индивидуальных углеродных нанотрубок в реальных условиях.

Нанотрубки – это обширный класс кристаллических структур, состоящих из (в случае моей работы) углерода. Однако, для начала я скажу пару слов про сам углерод. Он лежит в основе всей живой материи и является вторым по распространенности элементом в человеческом теле. Более того, углерод занимает 4-е место в списке самых распространенных элементов в нашей вселенной и находится на 15-ом месте в списке самых часто встречаемых элементов в земной коре (рис. 1).

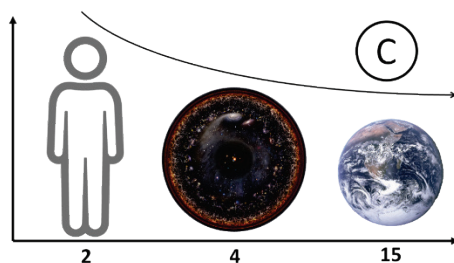


Рис. 1. Распространённость углерода: 2-е место в теле человека, 4-е место в обозримой вселенной, 15-е место в земной коре

А еще углерод занимает шестое место в периодической таблице химических элементов. Что из этого следует? Он имеет четыре валентных электрона, которые могут участвовать в формировании различных связей и, как следствие, молекул, что делает его изучение таким

¹ Пимонов В.В. Наноученые – супергерои среди нас. // Потенциал ХБМ, 2019, № 1, с. 76-80; Пимонов В.В. Большие исследования маленького космоса. // Потенциал ХБМ, 2019, № 2, с. 18-24.

увлекательным. Ведь существует большое количество различных материалов, состоящих только из углерода. Такие материалы называются аллотропными модификациями (рис. 2). Их можно разделить на

группы по «размерностям» (измерениям, в направлении которых кристаллы способны расти), и для углерода они варьируются в пределах от трёх до нуля. Мы рассмотрим лишь некоторые из них.

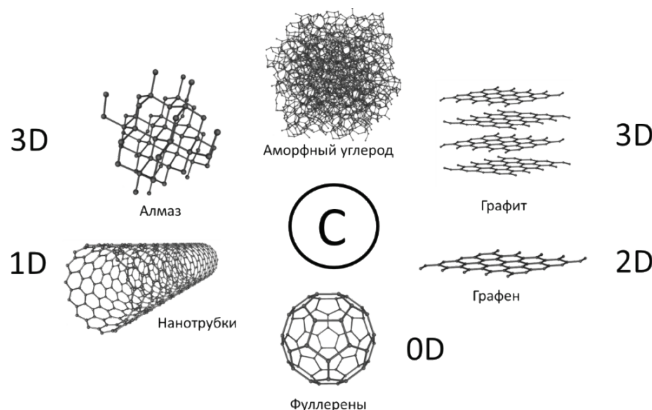


Рис. 2. Аллотропные модификации углерода

К трехмерным аллотропам углерода, которые могут изменять свои размеры во всех трёх направлениях в пространстве, относятся как аморфный углерод, не имеющий упорядоченной кристаллической структуры, так и алмаз. Аморфный углерод чаще всего формируется после сгорания разных углеродсодержащих материалов, например, бумаги. К кристаллическим трехмерным формам углерода, помимо алмаза, также относится графит. Алмаз, как вы уже знаете, наверное, является самым твердым естественным кристаллом. Графит совершенно отличен от него по своим характеристикам – да, тот самый, который используется в карандашах и каждый росчерк которого оставляет на бумаге полосы графитовой пыли.

Нуль-мерные кристаллы, которые ещё обычно называют фуллеренами, являются аллотропами углерода, которые не могут увеличиваться в размерах потому, что они представляют собой замкнутые (молекулярные) структуры. Наиболее известен фуллерен C_{60} – он состоит из 60 атомов углерода, напоминая

тем самым всем нам знакомый футбольный мяч.

Но давайте сейчас попробуем вернуться немного назад, к моменту о графитовой пыли: если присмотреться к ней хорошенько, то можно обнаружить, что она состоит не из мелких частиц, нет – она состоит из маленьких слоев. Эти отдельные слои графита называются графеном и являются двухмерной аллотропной модификацией углерода.

И вот тут мы постепенно подходим к тому, чем я на данный момент занимаюсь – если лист графена свернуть в цилиндр так, чтобы шестиугольники его полностью совпали своими рисунками, то формально мы получим те самые нанотрубки², о которых я говорил в самом начале. Такой формальный метод на практике не реализуем, однако, существует множество других способов, позволяющих получить нанотрубки с различными свойствами и характеристиками (рис. 3). Например, у них могут отличаться диаметр и проводимость. Проводимость самих нанотрубок может быть, как металлической, так и полупроводни-

² См. также статью о нанотрубках: Морозова Н.И. Неисчерпаемый углерод: нанотрубки. // Потенциал ХБМ, 2014, № 1, с. 15-21.



ковой. Последнее делает их привлекательными для электронных и оптических применений, ведь полупроводниками являются материалы, из которых состоят все виды современных процессоров.

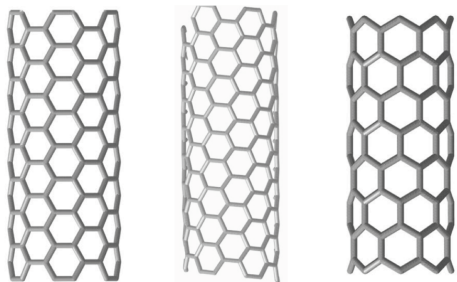


Рис. 3. Различные виды нанотрубок

Но есть и проблема, стоящая на пути использования нанотрубок в технике – получение их с заранее известными параметрами и характеристиками. На сегодняшний день существует два базовых способа преодоления этих трудностей:

- Разделение нанотрубок по структурным особенностям после синтеза. В этой области существует множество разных подходов, но сам по себе производственный процесс усложняется тем,

что разделение нанотрубок происходит после синтеза;

- Направленный синтез нанотрубок с заранее заданными параметрами. Над этим способом и работает наша исследовательская группа. Мы занимаемся подбором таких условий синтеза (температуры, давления, состава реагентов), чтобы в итоге они способствовали росту только определенного вида нанотрубок. Разработка данных подходов упростит не только производство нанотрубок, но и их практическое применение.

Для работы над этой задачей наша команда использует уникальную оптическую установку, которая позволяет делать видеосъемку роста нанотрубок в процессе их синтеза в реальных условиях (рис. 4). Почему же эта установка уникальна? А потому что нигде в мире нет ей аналога. Она основана на оптических принципах, которые в 2013 году открыли ученые из университета Беркли. Просто представьте себе, это ведь значит, что еще не все законы фундаментальной физики нам известны, а, следовательно, и не все возможности современных технологий открыты.

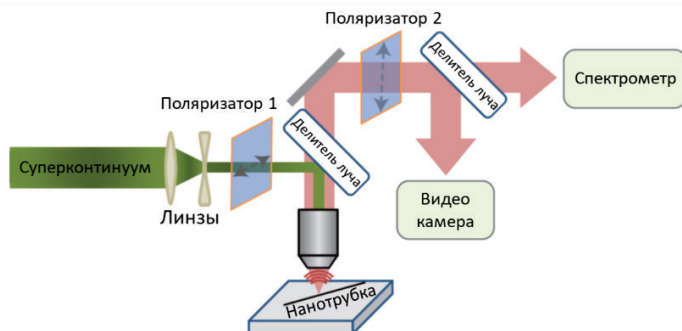


Рис. 4. Схема установки для получения видео углеродных нанотрубок

Из чего же состоит наша установка?

- Суперконтинуумный лазер – это ее основной элемент. За этим сложным названием кроется всего лишь тот факт, что его излучение охватывает весь оптический спектр, то есть это белый лазер. Обычные лазеры излучают свет в довольно узком диапазоне длин волн – всем нам

знакомы лазерные указки, и они имеют всего лишь один цвет (обычно красный или зеленый). Наш же лазер, благодаря своим характеристикам, позволяет увидеть нанотрубки разных размеров и диаметров – они рассеивают свет строго определенных цветов, но лазер, охватывающий весь спектр, справляется со всем этим «на ура».

• Также установка оснащена парой поляризаторов. Это специальные устройства, которые позволяют подавлять интенсивность излучаемого света, просто вращая их друг относительно друга (да, если у вас дома есть очки с полароидными линзами, то вы можете понаблюдать подобный эффект, поднеся их к монитору компьютера и начав вращать). Поляризаторы поляризаторами, но для чего они нам? Чтобы подавлять излучение, отраженное от подложки, на которой растут нанотрубки, на которой растут нанотрубки, и сохранять только их сигнал. Это необходимо потому, что количество света, рассеиваемое нано-

трубками, очень мало, и оно бы просто потерялось на фоне сильного сигнала, отраженного от подложки.

• Установка оснащена еще и объективом от микроскопа, позволяющим нам увеличивать область, в которой мы наблюдаем за трубками.

• Немаловажной деталью установки является высокоскоростная камера, которая позволяет делать до 100 снимков в секунду.

Благодаря всему этому мы способны получить видео синтеза углеродных нанотрубок в реальных условиях и запечатлеть даже самые быстрые изменения в динамике их роста.

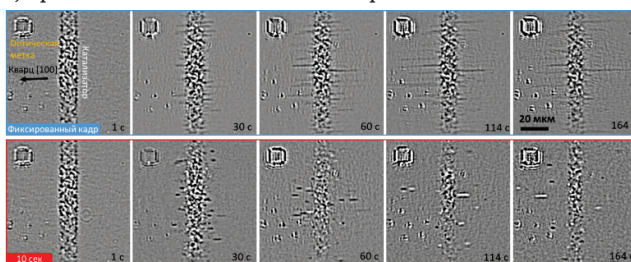


Рис. 5. Кадры из видео синтеза нанотрубок, произведенного нашей командой

На рис. 5 вы можете ознакомиться с кадрами из двух типов видео, которые мы получаем с помощью нашей установки.

В синей рамке кадры из видео, в котором отображаются все нанотрубки (горизонтальные тёмные линии), растущие горизонтально из каталитической полосы (вертикальная широкая линия) от начала и до конца видео. Эти изображения предоставляют много информации, однако шум в них накапливается от начала и до конца синтеза. А еще некоторые нанотрубки могут расти так близко друг к другу, что мы не сможем их различить, а это очень сильно затрудняет анализ динамики их роста.

Для решения этих проблем мы разработали алгоритм, который позволяет отображать на видео только несколько последних секунд (десять секунд на кадрах, приведенных на рис. 5 в красной рамке). С одной стороны, это позволило повысить контраст и снизить уровень шума, а с другой, на данных

видео мы наблюдаем сегменты двух цветов: тёмно-серого и белого, которые соответствуют различным структурным изменениям, возникающим в нанотрубках в процессе их роста. При последующем анализе наших видео мы можем получить информацию о длине выращенных нанотрубок, начале и конце их роста, а также рассчитать скорость роста и время жизни (время, на протяжении которого они росли). В случае с дифференциальными видео (рис. 5, красная рамка) длина сегментов, которые мы наблюдаем, соответствует скоростям роста этих трубок.

Целью всего всего нашего проекта являлось сравнение параметров роста со структурой нанотрубок и условиями роста. Однако, даже при определенных заданных условиях мы обнаружили, что кинетика роста нанотрубок гораздо сложнее, чем было принято считать ранее. Например, некоторые нанотрубки в процессе синтеза могут начинать расти быстрее, чем



вначале, а скорость роста некоторых трубок, наоборот, замедляется. Иногда эти события также сопровождаются изменением структуры (на видео им соответствует смена цвета сегментов). Некоторые же нанотрубки могут и вовсе остановиться в росте и начать уменьшаться в размерах, пока не исчезнут (такие явления называются травлением).

На сегодняшний день наше самое большое достижение состоит в том, что с помощью нашей установки мы засвидетельствовали стохастическую, то есть неконтролируемую, природу изменений состояния нанотрубок в процессе роста. Однако причины этого нам ещё предстоит выяснить. У нас есть ряд теорий, проверкой которых мы планируем заняться. Одна из них предполагает, что на поведение нанотрубок может влиять катализатор, в случае наших текущих экспериментов это железо. Он при восстановлении во время синтеза при высоких температурах может формировать три различных устойчивых формы (альфа-железо, гамма-железо и карбид железа), которые различаются не только кристаллическим строением, но и каталитической активностью, то есть способностью поддерживать рост нанотрубок. В процессе синтеза в результате локальных кратковременных изменений атмосферы вокруг каталитических частиц разные формы железа могут переходить друг в друга, в результате чего мы могли бы наблюдать изменения динамики роста углеродных нанотрубок либо вовсе их подтравливание. Для проверки этой теории я уже провел ряд синтезов с наночастицами никеля в качестве катализатора, используя при этом этанол в качестве источника углерода, так же как и с железом. Подавляющее большинство этих синтезов были неудачными, потому что никель-этанол был новой системой и требовал подбора параметров синтеза (температура и парциальное давление этанола). Однако наиболее удачные опыты показали, что хаотичные изменения скоростей роста характерны и для никеля, хотя на никелевых

наночастицах мы ещё не зафиксировали ни одного подтравливания.

Для более подробного исследования и однозначного заключения необходимо большее число синтезов, а также испытание большего количества разных катализаторов. Если результаты при этом покажут, что скорости роста меняются хаотично, это может означать, что динамическая нестабильность роста – собственное свойство углеродных нанотрубок, и возникнет необходимость пересмотреть существующее представление об их росте. Этой работой решили заняться наши коллеги, работающие в области моделирования поведения сложных систем. И их первые шаги в этой области уже принесли нам одну многообещающую теорию.

В рамках их идеи на поведение нанотрубок в процессе роста влияют два фактора: активность наночастицы катализатора, а также структура контакта нанотрубки и катализатора. Первый фактор может быть ответственен за исчезновение трубок (если катализатор из металлической формы перешел в карбидную, он изменяет свою способность растить трубки, на что они, в свою очередь реагируют). Второй фактор, фактор структуры, может объяснять изменения скоростей роста одной и той же трубки во время синтеза (возможно, существуют различные допустимые конфигурации контакта трубок с катализатором, и некоторые из них позволяют трубки вырастать быстрее, другие же, наоборот, замедляют её рост). Однако для окончательного ответа на этот вопрос нам предстоит провести ещё больше времени за анализом данных и обсуждением моделей.

Таким образом проект, когда-то начавшийся с одного вопроса «как же растут нанотрубки?», открыл ранее неизведанную область, полную новых захватывающих вопросов. И каждый новый ответ лишь заводит нас глубже, в этот неизведанный мир будущих открытий. В этом и заключается настоящая наука.

1. По квитанции через Сбербанк

Электронная подписка

Стоимость любого номера в pdf-формате составляет 50 рублей

Вся информация на сайтах

edu-potential.ru

www.karand.ru

Реквизиты

000 «Азбука – 2000»
ИНН 7726276058/КПП 772601001
БИК 044525225
Расч. счёт – 40702810338330102512
Корр. счёт – 30101810400000000225
Московский банк ПАО «Сбербанк России»

2. В редакции журнала

115184, г. Москва, Климентовский пер., д. 1/1,
(м. «Третьяковская», «Новокузнецкая»), тел. (495) 787-24-95.

Где можно приобрести журнал?

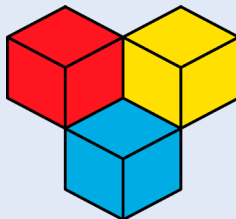
1. В интернет-магазине Карандаш (www.karand.ru);

2. На сайте журнала (edu-potential.ru)

Теперь вы можете читать журнал
со своего планшета!



ИНТЕРНЕТ-ОЛИМПИАДА СУНЦ МГУ



Олимпиада имеет естественнонаучную направленность и проводится по пяти традиционным предметам: математике, физике, химии, биологии, информатике. В олимпиаде может бесплатно участвовать любой школьник с 7 по 10 класс.

Олимпиада проводится в три этапа. На первом и втором этапах проверка работ участников проводится в автоматическом режиме по ответам. Первый этап – тренировочный, основная его задача – дать участникам олимпиады освоиться с тестирующей системой. Если кто-то пропустил первый этап – он может начать сразу со второго. Второй этап является отборочным. К участию во втором этапе допускаются все желающие. По его итогам определяется список школьников, допущенных на заключительный этап.

Третий этап олимпиады проводится по специальному графику в каждом классе и по каждому предмету в отдельности. Каждый участник заключительного этапа представляет подробные решения предложенных задач отдельно по каждому предмету, загружая их на сайт. Жюри олимпиады проверяет работы этого этапа в ручном режиме. Именно по результатам заключительного этапа определяются победители и призеры.

Для 9-10 классов отборочный этап начинается с 14 января, для 7-8 классов – с 15 февраля.

Победители и призеры олимпиады, набравшие по трем предметам сумму баллов выше установленной администрацией Центра дистанционного обучения СУНЦ МГУ, приглашаются в [Заочную школу СУНЦ МГУ](http://www.sunc.msu.ru) без прохождения дополнительного отбора.

Все подробности вы можете посмотреть на странице Интернет-олимпиады СУНЦ МГУ <http://internat.msu.ru/distantcionnoe-obuchenie/internet-olympiad/> и по многочисленным ссылкам с нее.

В следующем номере:

- ✦ Птицы в ущелье и над ним. *Оробец М.А.*
- ✦ Как соединения меди могут помочь нам побороть рак? *Абрамович М.С.*
- ✦ Эксперименты с эфирными маслами: обучение или развлечение? *Виноградова Р.А., Сидоренко Е.А.*
- ✦ Химия на Интернет-олимпиаде СУНЦ МГУ 2020-21 для 7-8 классов. *Загорский В.В., Морозова Н.И., Сигеев А.С.*

ПРОГРАММА СПОНСОРСКОЙ ПОМОЩИ ЖУРНАЛУ «ПОТЕНЦИАЛ. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. МЕДИЦИНА»

Журнал для старшеклассников и учителей «Потенциал. Химия. Биология. Медицина» выпускается на средства выпускников МГУ им. М.В. Ломоносова. В журнале действует Программа спонсорской помощи. Программа допускает поступление финансовой, материальной, информационной и иной помощи журналу. Координирует работу Программы Спонсорский совет, являющийся структурным подразделением журнала. Спонсорами могут быть физические или юридические лица. Спонсорская помощь осуществляется одноразово или на постоянной основе. В последнем случае спонсор входит в Спонсорский совет журнала. Имена спонсоров текущего номера журнала печатаются (при согласии спонсора) в этом же номере. По вопросам оказания спонсорской помощи обращаться в редакцию.

Тел. (495) 787-24-94, (495) 787-24-95

E-mail: potential@potential.org.ru

Наши спонсоры



АЗБУКА

Полиграфическая компания

Тел: (985) 768-25-48,

(495) 787-24-95

www.azbukaprint.ru



www.internat.msu.ru