

12+

ISSN 2221-2353

Химия Биология Медицина

ПОТЕНЦИАЛ

Журнал для старшеклассников и учителей

Scire Aude — Дерзай знать!

Январь — Март 2024 №1 (91)



Химия

Биология

Медицина

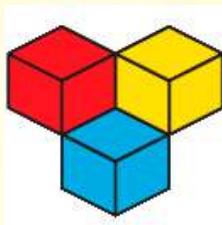
Олимпиады

Исследовательская деятельность

Хочу быть

Эксперимент

СУНЦ МГУ



объявляет набор школьников, интересующихся математикой, физикой, химией, биологией и информатикой, в 10 и 11 классы.

СУНЦ МГУ осуществляет прием на конкурсной основе учащихся в классы с двухгодичным обучением:

- физический, математический, физико-математический (двухгодичное фундаментальное физико-математическое отделение);
- компьютерно-информационный (двухгодичное компьютерно-информационное отделение)
- научно-инженерный (двухгодичное прикладное физико-математическое отделение);
- химический (двухгодичное химическое отделение);
- биологический и естественно-научный (двухгодичное биологическое отделение).

Кроме того, осуществляется прием на конкурсной основе в физико-математический класс с одногодичным обучением.

Структура экзаменов

Чтобы поступить в СУНЦ МГУ, необходимо успешно пройти два тура испытаний:

Экзамены 1-го тура являются отборочными в Колмогоровскую Летнюю школу (КЛШ). Они проводятся в дистанционном формате (с прокторингом или пост-прокторингом) в апреле.

Экзамены 2-го тура сдаются по итогам Колмогоровской Летней школы (КЛШ). КЛШ – это интенсивное обучение в течение 10 дней в СУНЦ МГУ.

Экзамены по каким предметам нужно сдавать в 1-м туре?

- двухгодичное фундаментальное физико-математическое отделение: математика, физика;
- двухгодичное прикладное физико-математическое отделение: математика, физика;
- двухгодичное компьютерно-информационное отделение: математика, информатика;
- двухгодичное химическое отделение: математика и химия;
- двухгодичное биологическое отделение: математика, химия и биология;
- одногодичное физико-математическое отделение: математика и физика.

Все экзамены 1-го тура проводятся письменно. Участие в любых испытаниях обоих туров бесплатное.

Продолжение см. на 3-й странице обложки

ПОТЕНЦИАЛ

Химия Биология Медицина

Содержание

Январь-Март №1 (91) 2024

Колонка редактора

- 2** Наука во спасение: дети и взрослые против пожаров.
Н.И. Морозова

Химия

- 4** Как сделать дым на пожарах менее ядовитым?
Часть 1. Синтезируем материалы. *А.С. Маъкушиоев, С.А. Сорокин*
- 11** Вещества рядом с нами. А у нас в квартире газ. А у вас? *Н.И. Морозова*

Биология

- 14** Поиск микроорганизмов-продуцентов протеаз в почвах Тульской области. *К.А. Комиссарова*

Медицина

- 19** Жидкогелевые гибкие электроды-датчики с наночастицами серебра для холтеровского мониторинга *У.А. Петрова, А.К. Долгова, К.К. Гликзон, П.В. Сергеева, И.К. Мартыненко*
- 29** Антибактериальные препараты: прошлое, настоящее, будущее. *А.С. Калягин*

Олимпиады

- 34** Задания LXXIX Московской городской олимпиады школьников по химии 2023 г. (8 класс). *С.С. Кубышев, Л.О. Львов*

Исследовательская деятельность

- 43** Пероксокомплексы Ti(IV) для дыхания в огне.
И.С. Журавлев

Хочу быть

- 56** В поисках чистого вещества. *Л.А. Ваймугин*

Эксперимент

- 71** Как заставить волосы светиться? *В.В. Оксанюк*
- 76** Испанцы оказались ни при чем. *А.Д. Афанаскина*

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 Д.П. Василькова
Вёрстка Д.П. Василькова
Редактор-корректор Н.И. Морозова
Художник И.И. Семенов

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 29.03.2024

Усл. печ. л. 5

Формат 70x100 1/16

Заказ № 418

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

Наука во спасение: дети и взрослые против пожаров

С точки зрения химика цепные разветвлённые экзотермические реакции окисления веществ кислородом воздуха ничего особенного собой не представляют. С точки зрения инженера они весьма полезны: за их счёт можно получить энергию. Но когда они выходят из-под контроля, то вместо пользы приносят вред, подчас катастрофический. Пожары – великая беда всех времён¹.

Вначале пожары пытались тушить своими силами, сносили ближайшие строения, чтобы не допустить распространения огня, поливали соседние постройки водой. Потом на смену принципу «помоги себе сам» пришла организованная пожарная охрана – так, в Москве она была создана в начале XVI века по указу Ивана III. Появлялось специальное оборудование, вводились законы о профилактических мерах². Сейчас везде наготове огнетушители, пожарные рукава, гидранты, детекторы тепла и дыма, ни один дом нельзя сдать без пожарных лестниц и систем пожа-

ротушения. Тем не менее стопроцентной пожаробезопасности достичь не получается. Неудивительно, что борьба с пожарами всегда остаётся актуальной темой, в том числе для химиков, материаловедов, медиков.

Ищутся новые способы предотвращения возгораний и распространения огня. Активно используемая разработка НПО «Унихимтек» на базе химического факультета МГУ – противопожарные материалы «Огракс». В них нашло применение свойство окисленных графитидов – соединений графита с активными металлами – вспениваться при нагревании до 120–150 °С. Огнезащитой «Огракс» можно покрыть, например, кабель. Слой покрытия в доли миллиметра при нагревании расширяется в десятки раз, горючая оболочка кабеля оказывается в несгораемой «шубе» с низкой теплопроводностью и высокой термостойкостью. Таким же образом можно обезопасить конструкции зданий, трубы и т. п. Аналогично действуют со-

¹ Советуем прочитать: Гори оно огнём: 6 самых разрушительных пожаров в истории. – <https://www.vokrugsveta.ru/article/304364/>.

² Читайте также: История пожарной охраны России. – <https://fireman.club/conspects/istoriya-pozharnoj-oxrany-rossii-metodicheskij-plan/>.

ли меламин – огнестойкие материалы, разработанные томскими учёными.

Большое внимание уделяется усовершенствованию противоожоговых средств. Вносят свой вклад и юные учёные: так, в 2021 году мы опубликовали статью Д.К. Степановой «Наносеребро для спасения спасателей». Десятиклассница не только разработала стратегию синтеза наночастиц серебра для последующего использования в качестве функциональной основы противоожогового гидрогеля, но и провела испытания работоспособности полученных гелей, причём скорость заживления ожога II степени оказалась примерно на 20 % больше, чем для наиболее популярного среди сотрудников экстренных служб противоожогового средства – гидрогеля «Апполо».

В наше время техногенные пожары приводят к быстрой гибели людей из-за резко возросшей суммарной токсичности продуктов горения синтетических материалов. В этом номере вас ждут материалы, посвящённые этой проблеме. Статья И.С. Журавлёва «Пероксокомплексы Ti(IV) для дыхания в огне» расскажет о создании взрывобезопасных регенеративных патронов для дыхания пожарных, вынужденных работать длительное время в атмосфере пиролизных газов. Полученный состав исследован современными научными методами, испытания подтвердили пригодность и безопасность его применения в условиях пожара. На его основе создано и апробировано готовое изделие – регенеративный патрон, пригодный для работы в огневом отсеке 34 мин без опасности гипоксии и взрыва.

Ещё одна статья данного номера – «Как сделать дым на пожарах менее ядовитым?» А.С. Маёкулшоева и С.А. Сорокина – ставит целью уменьшить токсичность горения полимерных материалов, использующихся для отделки помещений. На помощь снова были призваны наночастицы, которые

успешно справились с задачей: полученные материалы почти не выделяют угарный газ при горении и практически не поддерживают самостоятельное горение после прекращения прямого действия пламени.

А на конкурсе «Гениальные мысли» этого года, проходившем в рамках XVIII Олимпиады школьников «Высокие технологии и материалы будущего», диплом II степени получила работа К.А. Васильевой и А.С. Морозовой «Антипиреновые концентраты с нано-TiO₂·nH₂O и MgSO₄ и продукты их разбавления». Антипирены – это вещества, которые препятствуют воспламенению и возгоранию, не дают пламени распространяться, способствуют самостоятельному затуханию огня. Они применяются в виде лаков, красок, мастики, пасты, жидких пропиток. Начинаясь же эта тема два года назад с работы Р.Л. Ужаховой «Получение и изучение новых антипиренов, модифицированных нано-TiO₂·nH₂O», взявшей на таком же конкурсе диплом I степени.

Прямо сейчас за окном горит концертный зал «Крокус Сити Холл». Пожарные самоотверженно сражаются с огнём, в тушении задействовали более 320 человек, свыше 130 единиц техники. Три вертолёт сбросили на здание 160 тонн воды. Этот пожар – следствие чудовищного теракта, нападавшие расстреливали людей и бросали зажигательные пашки. Неизвестно, какое наказание в наши гуманные времена понесут задержанные; жаль, что пострадавших это уже не спасёт. Система профилактики пожаров бессильна, если поджигатели действуют намеренно, поэтому борьбу с последствиями необходимо совершенствовать и развивать.

Кстати, один из наших научных редакторов – Любовь Николаевна Оболенская – добровольно занимается тушением пожаров. Пожелаем ей успехов в этом нелёгком и важном деле!



ХИМИЯ



Маъкулшоев Амин Салимшоевич

Учащийся 11 «А» класса ГБОУ Школа № 2065 г. Москвы

Сорокин Степан Алексеевич

Учащийся 11 «А» класса ГБОУ Школа № 2065 г. Москвы

Руководитель: Оболенская Любовь Николаевна, к.х.н., учитель химии ГБОУ Школа № 2065 г. Москвы



Как сделать дым на пожарах менее ядовитым? Часть 1. Синтезируем материалы

Наряду с фундаментальными проблемами химии решают множество прикладных задач, важных для человечества здесь и сейчас. Свой вклад в разработку огнезащитных материалов внесли авторы этой статьи.

Пожаров стало меньше, но они стали смертоноснее из-за всё возрастающей токсичности продуктов горения. Основным поражающим фактором при пожаре оказываются неочевидные для большинства людей, часто невидимые и не имеющие запахов пиролизные газы. Уменьшить токсичность горения полимерных материалов – важная задача.

Пенополиуретан (ППУ) широко применяется в строительстве, экологичен, долговечен и прост в применении. Дерматин (хлопчатобумажная ткань со слоем нитроцеллюлозы, горючесть ко-

торой давно вызывает беспокойство [1]) применяется для обивки рабочих поверхностей столов, мебели, плоскостей дверей, галантерейных изделий, переплетения книг, обтяжки автомобильных салонов. Но что поролон (разновидность ППУ), что дерматин (не считая некоторых марок) относятся к горючим материалам [2]. А, сгорая, они выделяют разнообразные газы, почти мгновенно убивающие всех живых существ, – прежде всего, угарный газ CO. Эту проблему пытаются решать введением в рецептуру антипиренов, препятствую-



щих распространению огня, что ведёт к ухудшению физических свойств и увеличению стоимости, например, для ППУ – до 60 % [3].

Процесс производства пенополиуретана заключается в наполнении газом обычного полиуретана, пока он ещё не затвердел. В результате этой процедуры доля газообразных веществ в смеси достигает 80–90 %. Благодаря этому материал приобретает совершенно другие свойства, которые нехарактерны для обычного полиуретана (мягкость, теплоизоляция, звукоизоляция) [4]. И пока наиболее надёжный способ для увеличения огнестойкости поролонa (без ухудшения его физических свойств) – это нанесение на поверхность защитного покрытия, препятствующего горению [4].

Дерматин, так же как и ППУ, относится к «нормальногорючим» материалам. Для уменьшения его горючести используют огнеупорные пропитки. Например, дерматин пропитывают препаратом «Proban», который относится к ингибиторам (замедлителям) горения, он обволакивает волокна хлопка, проникает внутрь и закрепляется в структуре волокна. Далее материал обрабатывают газообразным аммиаком, под воздействием которого он преобразуется в трёхмерный полимер [5]. Это трудно, многостадийно и небезопасно для окружающей среды.

Также огнезащиту можно придать посредством окрашивания лакокрасочными материалами (поверхностный

способ) или вплетением огнезащитных волокон, замедляющих горение [6].

Практически единственная работа по сопряжению ППУ с $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (далее, для краткости, «нано- TiO_2 ») [7] относится к области создания материалов для очистки воды от нефтепродуктов. Поэтому основной задачей нашей работы мы поставили изучение композиций ППУ и дерматина с нано- TiO_2 , неопасных в условиях объёмного горения при пожаре в замкнутом помещении. Был проведён «безнагревательный» синтез нано- TiO_2 [8–11] из солей титанила *in situ*¹ на поверхности (и в полостях) ППУ и дерматина для придания им нетоксичности горения. В этом случае тепловая энергия наступающего пламени расходуется на завершение гидролиза титанила: оляцию (образование мостиковых OH-групп), оксоляцию (переход мостиковых OH-групп в оксо- $(-\text{O}-)^{2-}$), дегидратацию (уход воды), кристаллизацию анатаза, его полиморфный переход в рутил (самую стабильную кристаллическую фазу TiO_2). Кроме того, нанокристаллический TiO_2 либо катализирует «доокисление» токсичных продуктов горения до безопасного CO_2 , либо делает дерматин / ППУ подобным керамике.

Часть работы по сканирующей зондовой микроскопии выполнена в МГУ им. М.В. Ломоносова. Начинаясь работа с придания термо- и огнестойкости полиэтилентерефталатгликолю (ПЭТГ [12]), но «ярких» результатов не было.

Получение образцов

Был пройден долгий многоэтапный путь от модифицирования ПЭТГ, исходя из «подобных ему» титанорганических и кремнийорганических соединений, до описываемого здесь модифицирования ППУ и дерматина солями титанила. Предварительно было проведено много синтезов армирующих наночастиц: сонохимиче-

ским методом из $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, сольвотермальным методом из $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ либо из $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и боратофосфата меламина. Однако интересные результаты получены только при синтезе нано- TiO_2 золь-гель методом из $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ (для примера – схема 1).

¹ Т. е. на месте (лат.).



Этап 1: смешали 1.7 г $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (Aldrich) и 50 мл воды; погрузили ПЭТГ; реакционная смесь была помещена в кювету термостатирующего устройства, которую мы установили на магнитную мешалку.

Этап 2: нагрели смесь при перемешивании до 60°C , добавили 10 мл 37%-ной HCl , выдерживали до осветления 5 мин, довели pH до 1 добавлением п/к 10%-го $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Этап 3: Добавили по каплям тщательно гомогенизированную суспензию, содержащую 0.003 моль катионов бария в виде его гидроксида либо пероксида. Через 24 ч декантировали надосадочную жидкость и пропустили её через нейлоновый шприцевой фильтр, а затем отожгли при 450°C (а на ПЭТГ из этой смеси воздействовали термофеном с той же t)

Схема 1. Синтез TiO_2 в приповерхностном слое ПЭТГ

Чтобы понять, какая часть времени термической обработки реакционной смеси в данных условиях тратится на переход в раствор (скорее всего, не истинный, а коллоидный) исходных «цепочек» титанила, на кювету термостатирующего устройства, в которую была помещена реакционная смесь, установлен датчик мутности (турбидиметр; рис. 1а), затем кювета установлена на магнитную мешалку. (Нагрев смеси при перемешивании и добавление 10 мл 37 %-ной HCl произведены согласно методике из [8].) Через 9 мин турбидиметром зафиксировано (рис. 1б) просветление реакционной смеси (т.е. уменьшение размера частиц до < 400 нм (нижняя граница длин волн видимого света)). Реакционная смесь была нагрета до 64°C и выдержана при $65\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 20 мин; через 7 мин выдерживания добавлено 20 мл 10 %-ного раствора гидрата аммиака; все операции совершались при перемешивании. Через 10 мин было выбрано 40 мл реакционной смеси и добавлено 40 мл кипятка (из дистиллированной воды); при этом температура составила 70°C ; перемешивание продолжалось ещё 10 мин. Началось формирование нерастворимого в воде $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вследствие

чего зафиксировано постепенное увеличение мутности смеси (рис. 1в).

Далее мы попробовали сместить равновесие образования $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вправо связыванием сульфат-ионов и катионов гидроксония гидроксидом бария (добавив по каплям его раствор, декантировав надосадочную жидкость и очистив её от микрочастиц сульфата бария продавливанием через нейлоновый шприцевой фильтр), а последующие стадии ускорили обработкой термофеном (либо, уже после отделения TiO_2 фильтрованием, в муфельной печи). Увы, оказалось, что осаждающийся сульфат бария в этом случае захватывает наночастицы TiO_2 . Поэтому мы заменили гидроксид бария пероксидом (рис. 2а, б). При этом и повышение pH стало более плавным (рис. 2в), и, главное, к ионной стабилизации титаноксидных мицелл добавилась их стабилизация хелатирующими пероксолигандами, поэтому TiO_2 остался в надосадочной жидкости, что сразу было видно по ярко-оранжевой окраске пероксокомплексов Ti(IV) (рис. 2б). Далее мы очистили жидкую фазу шприцевым фильтром и провели отжиг в муфельной печи. Эта методика оказалась успешнее.

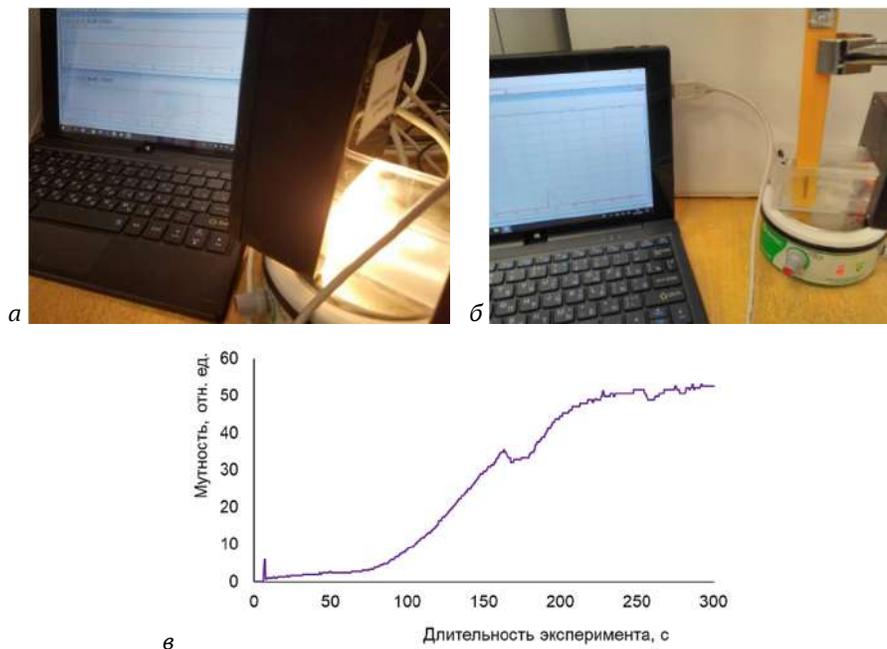


Рис. 1. Реакционная смесь в кювете термостата (а); показания турбидиметра при просветлении реакционной смеси (б) и при её дальнейшем помутнении (в)

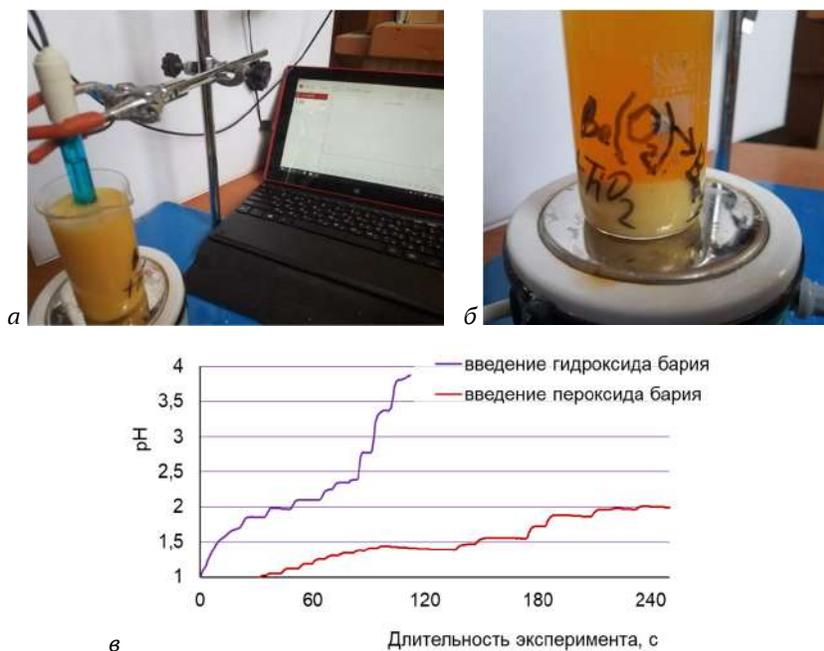


Рис. 2. Добавление BaO_2 (а), вид реакционной смеси после седиментации $BaSO_4$ (б) и сопоставление изменения pH при введении $Ba(OH)_2$ и BaO_2 (в)



Заметим, что традиционное завершение кристаллизации наноанатаза путём отжига «предоставлено» тому самому воздействию пламени (или других факторов, приводящих к высокой температуре среды), от которого мы защищаем полимер.

Для получения образцов способом, близким к «золь-гель методу», из $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$, сначала была собрана мешалка (на основе показанной в [13]), для того чтобы проводить и контролировать четыре синтеза параллельно. Использовались комплекты LEGO для создания робототехнических конструкций и системы датчиков Vernier для достижения необходимого функционала этими конструкциями. Было создано четыре модуля, каждый из которых представлял роботизированную верхнеприводную мешалку с редуктором, и основа, на которую они крепились. Все эти компоненты были соединены, вследствие чего была получена четырёхместная мешалка (рис. 3а).

Чтобы редуктор вращался, его необходимо запрограммировать. Сначала, используя провода, моторы были подключены к микрокомпьютеру – модулю EV3. Программа для управления мешалками была создана в среде LEGO EV3 MINDSTORMS. Это высокоуровневый язык программирования, поэтому скрипты состоят не из кодов, а из «блоков». В этом случае блоков было пять: четыре блока «Большой мотор» и один блок «Запуск» (рис. 3б). От блока «Пуск» проведено четыре провода к блокам «Большой мотор», каждый блок мотора поставлен в режим «Включить на количество секунд», мощность мотора установлена 60 %. Далее эта программа была загружена в модуль EV3

через mini-USB. Опрос датчиков отражённого света и вывод показаний на экран ноутбука осуществлялся вторым модулем EV3 в режиме «Эксперимент».

Эти четыре синхронно работающие мешалки были использованы для того, чтобы провести однофакторное сопоставление продуктов синтеза при варьировании 1) состава реагента (импортный $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, традиционно применяемый для получения нано- TiO_2 , либо отечественный $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, 2) исходного содержания реактива в смеси. Исходно было взято четыре стакана. В каждый из них налили по 80 мл дистиллированной воды, после чего в первый стакан добавили 0,5 г отечественного $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, во второй – 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, в третий – 0,5 г импортного $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, в четвёртый – 1 г импортного $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. При повторной аналогичной серии синтезов в четвёртом стакане велась обработка дерматина (а после и ППУ) готовым TiO_2 ; масса навески рассчитана как эквимольная «титанилу».

Затем всё было тщательно размешано на созданной мешалке и перемешивалось в течение 40 минут с фиксацией изменений при помощи датчиков отражённого света (рис. 4), которые заранее были закреплены, чтобы наблюдать за каждым стаканом. В процессе формирования продукта наблюдалось помутнение реакционной смеси, а затем (через ~ 70 с) – просветление. При просветлении в каждый стакан было добавлено по 10 мл 98 %-ной серной кислоты. Температура до добавления серной кислоты оказалась равна (по данным термометра из «Экознайки») 53,2 °С, после добавления кислоты 57 °С, после окончания эксперимента 50 °С.

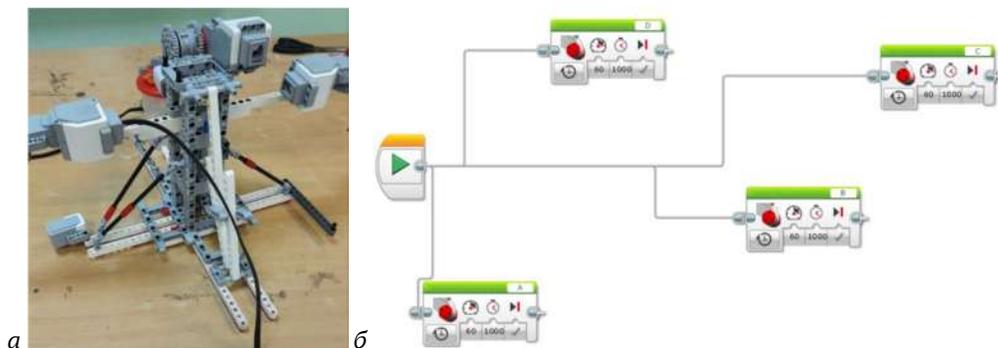


Рис. 3. Вид установки (а) и программа для управления моторами (б)

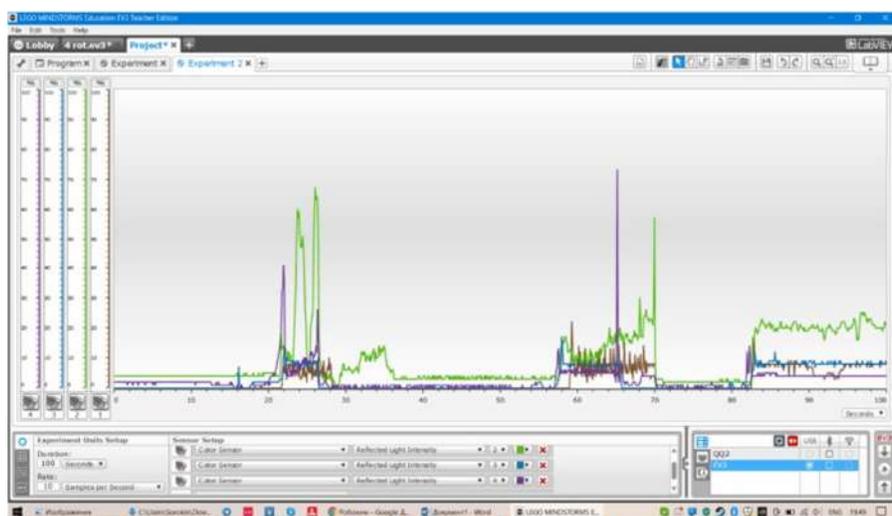


Рис. 4. Данные, полученные от датчиков отражённого света при формировании продукта

Через сутки все образцы были промыты по 3 раза дистиллированной водой (при втором синтезе из первых смывов отобраны пробы для записи электронных спектров поглощения) и высушены в

сушильном шкафу при 60 °С.

Так мы подошли к концу описания двухлетней оптимизации «синтетической части» и в следующей статье расскажем об изучении готовых образцов.

Литература

1. Борьба с горючестью целлулоида (Зооинженерный факультет МСХА) – <https://www.activestudy.info/borba-za-kauchuk/>.
2. Общие понятия о горении и пожаровзрывоопасных свойствах веществ и материалов, пожарной опасности зданий – <https://xn--b1ae4ad.xn--p1ai/ptm/lecture/521>.
3. Огнезащита пенополиуретана – <https://www.poliuretan.ru/penopoliuretan/oborudovanie-dlya-napyleniya-ppu/ognezaschita-ppu/>.
4. Что такое пенополиуретан и какой вред для здоровья он может принести. –



<https://gidpotkanyam.ru/chto-takoe-penopoliuretan.html>.

5. Огнеупорная и негорючая ткань. – <https://fireman.club/statyi-polzovateley/negoryuchaya-tkan/>.

6. Огнезащитная обработка ткани. – <https://proffidom.ru/103-ognezashchita-tkanej.html>.

7. Wei Q., Oribayo O., Feng X., Rempel G.L., Pan Q. Synthesis of polyurethane foams loaded with TiO₂ nanoparticles and their modification for enhanced performance in oil spill cleanup. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, v. 57, № 27, p. 8918–8926.

8. Кузьмичева Г.М., Натыкан А.А., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Доморощица Е.Н., Яковенко А.Г. Способ получения адсорбента на основе наноразмерного диоксида титана со структурой анатаза. – Патент РФ 2463252С1 (2011).

9. Li H., Bian Z., Zhu J., Zhang D., Li G., Huo Y., Lu Y. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. // *Journal of the American Chemical Society*, 2007, v. 129, № 27, p. 8406–8407.

10. Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. Условия перекристаллизации оксида титана (IV) из η-модификации в анатаз. // *Кристаллография*, 2018, т. 63, №. 2, с. 271–274.

11. Кузьмичёва Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана (IV). Получение. Характеризация. Свойства. // *Тонкие химические технологии (Fine Chemical Technologies)*, 2015, т. 10, № 6, с. 5–36.

12. Szykiedans K., Credo W., Osiński D. Selected mechanical properties of PETG 3-D prints. // *Procedia Engineering*, 2017, v. 177, p. 455–461.

13. Оболенская Л.Н. Пошаговая методика создания робототехнических конструкций на основе LEGO MINDSTORMS. // Канал ГМЦ ДОНМ на Rutube. – <https://rutube.ru/video/103bffa81c123906cd87a912764d4abd/>.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Этилен



Этилен – это фитогормон растений. Он является главным гормоном старения, ингибирует рост корня в длину, вызывает нарушение геотропизмов, способствует закладке механических тканей в стебле и то, что наиболее важно для нас сегодня – вызывает созревание плодов. Этилен действует на разные растения по-разному. Плоды проходят фазу так называемого интенсивного дыхания, которая может происходить в разное время: при созревании (такие плоды называются климактерическими) и при старении (неклимактерические плоды). Плоды с климактерическим типом дыхания при обработке этиленом ускоряют свое созревание. К ним относятся бананы, томаты, персики, груши, яблоки. Томаты и яблоки я использовала в своей модели молекулы этилена.

Если бы не этот фитогормон, то климактерические плоды не смогли бы созреть. Это внесло бы большие изменения в нынешнее разнообразие «съедобных растений». К тому же, например, именно за счёт этилена люди имеют возможность собирать зелёные бананы в тех местах, где они хорошо растут и долго транспортировать в более холодные регионы. Так бананы сами «дозревают» в пути, и в магазинах мы покупаем спелые вкусные плоды.

Екатерина Г.



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.

Вещества рядом с нами. А у нас в квартире газ. А у вас?

Строго говоря, ответ на эту стихотворную строчку¹ – всегда «да», ведь в квартире (да и вне её) присутствует воздух – смесь газов. Но мы называем просто «газом» тот, который важнее всего для быта и промышленности – природный газ, основным компонентом которого является метан CH_4 .

Каков он из себя?

Метан – самый простой и лёгкий из углеводородов, признанного богатства нашей страны. Молекула метана напоминает ручной массажёр тетраэдрической формы. Атомы углерода и водорода маленькие, молекула симметричная и компактная. Такие молекулы плохо притягиваются друг к другу, и потому метан газообразен.

Метан не имеет никакого запаха. Тут возможен шквал возражений, но это правда. Бытовому газу придают запах специальные добавки – чаще всего это этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. В чистом виде он пахнет ужасно сильно и отвратительно, но в газ его добавляют совсем чуть-чуть. Зачем же придавать заведомо плохой запах ничем не пахнущему газу? Чтобы можно было легко обнаружить его присутствие и быстро ликвидировать утечку. Ведь метан не всегда горит ровным и спокойным синим цветком,

как в газовой плите. При определённых соотношениях с воздухом он взрывоопасен, от случайной искры может разнести дом.



Так устроена молекула метана (упрощённо). В середине – атом углерода, шарики по краям – атомы водорода²

¹ С. Михалков «Дело было вечером, делать было нечего».

² Придирчивый химик может заметить, что массажёр больше напоминает, например, дихлорметан, т. к. два шарика крупнее двух других.



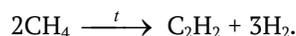
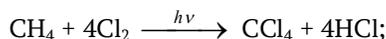
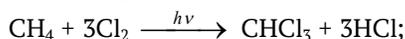
Проклятие «гори оно всё синим пламенем!» явно намекает на газ. Но красиво же!

Зачем он нужен?

Первое, что приходит в голову – энергия. При сжигании метана выделяется большое количество тепла: 803 кДж/моль или 50 кДж/г. Для сравнения: теплота сгорания изооктана («идеального бензина») 546 кДж/моль или 4,8 кДж/г. Метан выгоднее даже с точки зрения химика (в пересчёте на количество вещества), а уж с точки зрения технолога (на единицу массы) превосходит бензин на порядок. Почему же автомобили ездят в основном на бензине? Проблема главным образом в газообразном состоянии метана: неудобно хранить, опасны утечки... Но производства, потребляющие огромное количество энергии, такие мелочи не смущают: ведь даже небольшая выгода в промышленном масштабе становится гигантской⁵. Газ сжигается на заводах, на электростанциях... и немножко – населением в газовых плитах.

Конечно, метан нужен людям не

только для того, чтобы его жечь. Из него можно сделать массу полезного – разумеется, с помощью химических реакций. При взаимодействии метана с хлором получают различные растворители (например, хлороформ CHCl_3 и четырёххлористый углерод CCl_4), при нагревании без доступа воздуха – ацетилен и водород:



А с помощью катализаторов можно заставить метан при нагревании реагировать с водой, образуя смесь угарного газа и водорода:



Получается так называемый «синтез-газ», из которого потом с помощью других катализаторов создают самые разные органические вещества.

Где его взять?

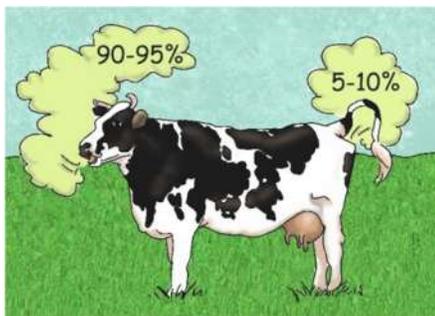
В природном газе содержится от 70 до 98 % метана. Примесями могут быть более сложные (но всё же газообразные) углеводороды: например, этан C_2H_6 или

пропан C_3H_8 , а также газы, не относящиеся к углеводородам (водород, азот и др.).

Метан – один из газов, ответственных за парниковый эффект, причём его

⁵ Нельзя не заметить, как подкосил отказ от дешёвого газа промышленность некоторых стран.

действие в десятки раз сильнее, чем углекислого газа⁴. К счастью, в атмосфере его очень мало. Как он туда попадает? Не стоит судорожно закручивать ручку газовой плиты, мизерные утечки при включении газа не играют никакой роли. Метан производят живые организмы, особенно жвачные, за что на них нынче ополчились «зелёные». У людей в «пуке» тоже может содержаться метан (от 0 до 55 %).



Корова выделяет от 300 до 500 л метана ежедневно

(<http://files.abovetopsecret.com/files/img/ie52e7da22.jpg>)

Некоторое количество метана появляется в атмосфере по вине вулканов.

Много метана находится в вечной мерзлоте и на дне океана в твердых га-

зовых гидратах⁵, в связанном состоянии. При нагревании гидраты разрушаются, и метан выходит в атмосферу.



Гидрат метана можно поджечь, что дало этому веществу название «горючий лёд»

(https://topcor.ru/uploads/posts/2018-11/1543498617_burninghydrates_rob.jpg)

На Земле метана всё же маловато, в атмосферах планет-гигантов его содержание заметнее. Много метана на Титане⁶ – спутнике Сатурна. В его небе кружатся метановые облака, а на поверхности при -170°C текут метановые реки и плещутся озёра. Вот только ездить за метаном на Титан слишком далеко, надо искать поближе. Поиск новых месторождений природного газа на Земле также не прекращается.

⁴ Подробнее о парниковых газах см. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B5%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D1%8B>

⁵ О газовых гидратах можно прочитать здесь <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/332034-gazovye-gidraty/>

⁶ Много интересного про Титан: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%81%D0%BF%D1%83%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%BA>.

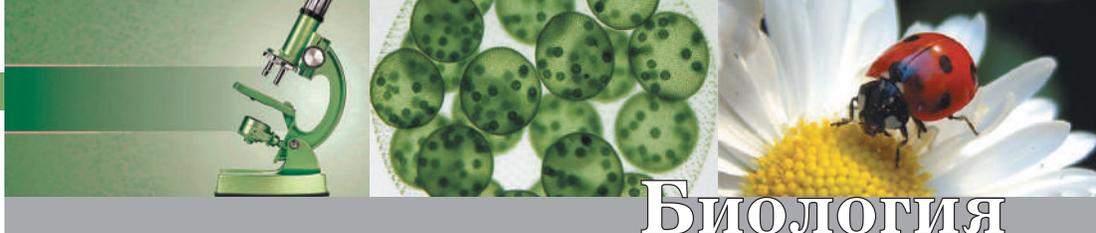
Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

На лице экзаменатора четко просматривался вопрос и два варианта ответа.

Как-то на лабораторной работе:

- И долго ещё титровать?

- До посинения!



Комиссарова Карина Арсеньевна

Ученица 10 класса МБОУ «Лицей № 2» г. Тулы, лауреат конкурса проектных работ школьников «Гениальные мысли» XVII Всероссийской олимпиады «Высокие технологии и материалы будущего» (диплом II степени)

Научный руководитель: Никулина Анна Романовна, техник учебной лаборатории физико-химического анализа, магистр, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Поиск микроорганизмов-продуцентов протеаз в почвах Тульской области

Микробы, живущие в почве, могут помочь человеку в производстве ферментов. В статье рассказывается о поиске таких бактерий в российских почвах.

Микробиологические ферментные препараты всё чаще заменяют обычные химические катализаторы в ряде промышленных процессов. Микроорганизмы представляют собой прекрасный источник ферментов благодаря их широкому разнообразию, простоте культивирования, безопасности в работе, способности к генетическим преобразованиям [1]. Спрос на мировом рынке ферментов ежегодно растёт на 6,3 %, что связано главным образом с увеличением спроса на промышленные ферменты для производства кормов для животных, моющих средств, текстиля и этанола, а также специализированных ферментов для фармацевтических и косметологических компаний.

В нашей стране рынок ферментов на 95,6 % состоит из импортных препаратов, оставаясь при этом ненасыщенным [2]. В условиях высокого спроса на производство ферментов микробиологический способ их синтеза представляется одним из наиболее перспективных, кон-

тролируемых и дешёвых. Кроме того, появляются возможности для расширения подобных производств. При этом с точки зрения экологической безопасности и максимальной продуктивности бактериальных препаратов предпочтительно использовать представителей аборигенных видов. Вместе с тем производство протеаз должно базироваться на научно выверенных данных, поэтому особенно актуальным становится изучение микробиологического разнообразия почв различных регионов и поиск целевых штаммов.

До сих пор сведения о присутствии бактерий-продуцентов протеаз в микробиоценозах почв Центральной части России недостаточны. Мы решили охарактеризовать биологическую активность почв Тульской области, где ранее подобные исследования не проводились. Результаты могут быть использованы при поиске сырьевой базы для производства протеаз, а также в экологических целях – протеазная активность

почв является одним из индикаторов состояния почвенного покрова, степени загрязнения окружающей среды.

На территории Тульской области было заложено 29 станций мониторинга. В качестве точек наблюдения мы выбрали участки с различным уровнем антропогенной нагрузки (рис. 1). Для каждой

станции мониторинга была размечена площадка 20×25 м, отбор проб почвы выполнялся методом конверта на штык лопаты с «шагом» по глубине 10 см (рис. 2, 3). Для каждой пробы был проведен анализ источников антропогенного воздействия, механического состава почвы и растительных сообществ [2].

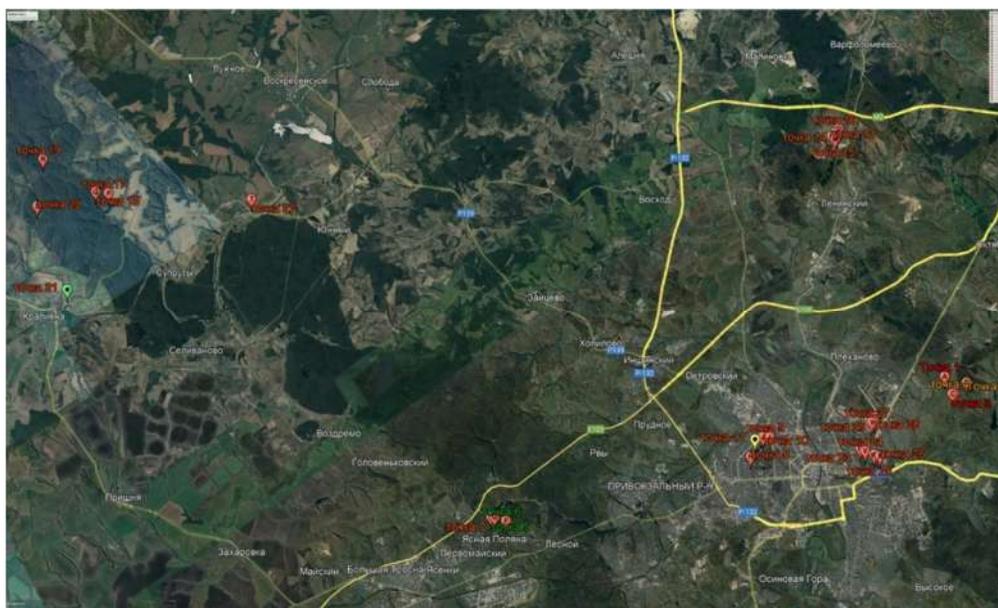


Рис. 1. Карта-схема расположения станций мониторинга



Рис. 2. Полевые работы



Рис. 3. Отбор образцов

Исследования протеазной активности образцов почв проводили с использованием фотобумаги с желатиновым слоем. В начале эксперимента брали навеску почвы 50 г, увлажняли почву примерно до 60 % полной влагоёмкости водопроводной водой. Фотобумагу помещали в середину контейнера эмульсионной стороной вниз, а сверху засыпали почвой. Опытный образец оставляли культивироваться на 4 суток. Затем каждый день вынимали фотобумагу (проявляя осторожность, так как есть опасность набухания эмульсионного слоя). Извлеченную из почвы фотобумагу отмывали от почвы под слабой

струей воды и высушивали в тени на воздухе. Результат оценивали визуально: чем сильнее разжижение желатинового слоя, тем выше протеазная активность почвы, такие зоны приобретают тёмную окраску [3]. Для оценки результатов был использован контрольный образец с песком, для которого потемнение отсутствовало полностью (рис. 4). В качестве количественных критериев оценки были использованы доля площади тёмных участков и насыщенность потемнения. Все точки наблюдения были отсортированы в порядке возрастания доли площади, а затем по насыщенности областей потемнения (рис. 5).

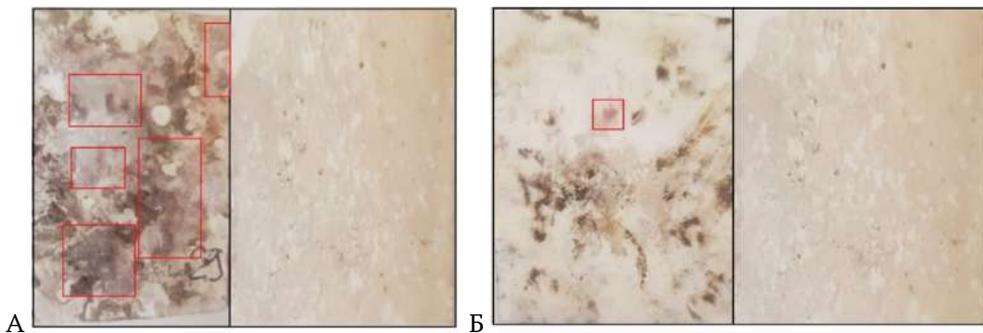


Рис. 4. Оценка протеазной активности образцов почв методом сравнительной оценки: а) СМ 29, высокая степень протеазной активности (площадь 10 %, насыщенность 60 %), б) СМ 7, низкая степень протеазной активности (площадь 1 %, насыщенность 20 %)

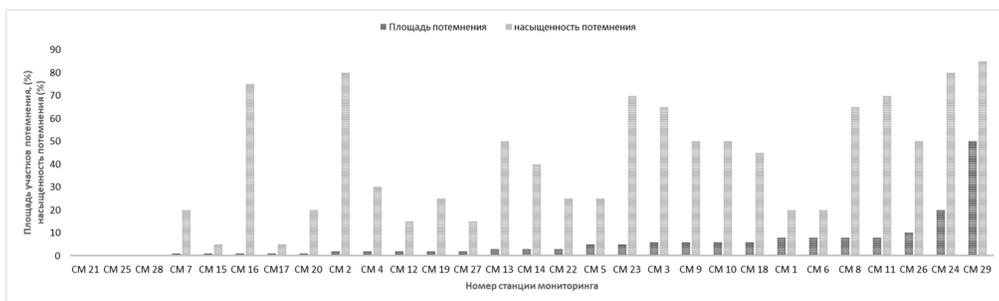


Рис. 5. Анализ площади и насыщенности участков потемнения

Образцы почв, проявившие наибольшую протеазную активность, были выбраны для выращивания колонии

бактерий методом почвенных комочков. В качестве питательной среды была использована среда Эшби [4] (табл. 1).

Табл. 1. Состав среды Эиби

№ п/п	Вещество	Концентрация, г/л
1	Сахароза	20,0
2	Гидроортофосфат калия K_2HPO_4	0,2
3	Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
4	Хлорид натрия $NaCl$	0,2
5	Сульфат калия K_2SO_4	0,1
6	Карбонат кальция $CaCO_3$	5,0
7	Агар-агар	15,0

Почву из образца раскладывали комочками по всей поверхности питательной среды. Культивировали 7 суток при



Рис. 6. Выращивание колонии бактерий методом почвенных комочков

В результате были выявлены участки с почвами, удовлетворяющими условиям возникновения и размножения микроорганизмов-продуцентов протеаз (станции мониторинга 8, 11, 26, 24, 29). Все точки наблюдения были отсортированы в порядке возрастания площади, а затем по насыщенности областей потемнения. Наиболее выраженную протеазную активность показали образцы, взятые на увлажнённых (и даже заболоченных) участках – старица реки, низина оврага, берега прудов (рис. 8). Об-

комнатной температуре, после чего производили подсчёт колониеобразующих единиц (КОЕ) [5] (рис. 6, 7).



Рис. 7. Приготовление питательной среды

щим признаком таких участков также стало наличие сосны и птиц. Хорошие результаты показали и пробы, отобранные на территориях с низким антропогенным воздействием (рис. 9).

Таким образом, лимитирующим фактором уменьшения протеазной активности оказывается недостаточное увлажнение почв и возрастание антропогенной нагрузки (вблизи промышленных предприятий, вдоль ЛЭП, автомобильных дорог).

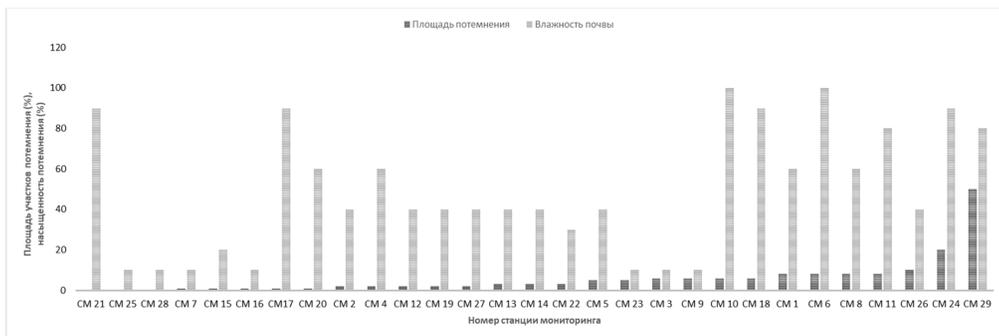


Рис. 8. Зависимость площади потемнения от влажности почвы

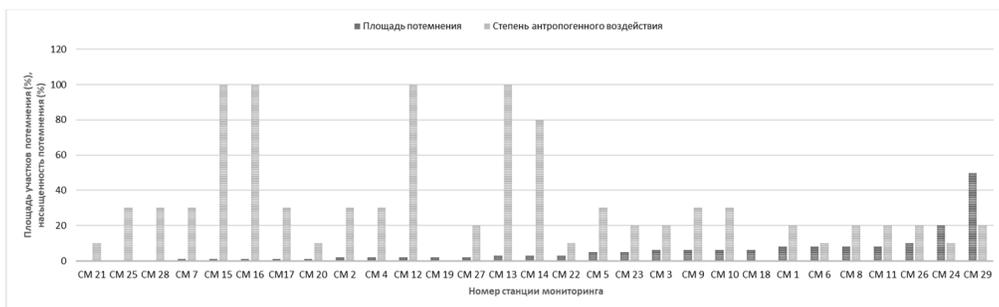


Рис. 9. Зависимость площади потемнения от степени антропогенного воздействия

Литература

1. Балабан Н.П., Шарипова М.Р. Практическое применение бациллярных протеаз. // Ученые записки Казанского университета. Серия естественные науки, 2011, т. 150, № 2, с. 29–40.
2. Щеглов Д.И., Беляев А.Б., Брехова Л.И., Стахурлова Л.Д. Морфологический анализ почв. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2013. – 33 с.
3. Никулина А.Р., Сачкова Е.Д., Бубнова Л.В. Определение биологической активности почв в целях поддержания равновесия урбозоосистемы. // Известия Байкальского государственного университета, 2020, т. 30, № 4, с. 586–592.
4. Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переврзева Г.И. Практикум по микробиологии: Учебник пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.

Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

Воспоминания пиротехника: Весь мой профессионализм заключался в том, что я всегда делал длинные фитили и далеко убегал.

Преподаватель спрашивает студента: "А почему у L-лизина угол оптического вращения такой небольшой?"

Ответ студента: "Потому что у него большой хвост, которым очень трудно вращать!"

Что такое бублик? Это циклобатон?!



Медицина



Петрова Ульяна Александровна

Ученица 9 класса МОУ Гимназия № 18 им. В.Г. Соколова,
г. Рыбинск. Призёр конкурса для школьников «Гениальные мысли»

Долгова Анастасия Константиновна

Ученица 10 класса МОУ СОШ № 10, г. Рыбинск



Гликзон Ксения Константиновна

Ученица 8 класса МОУ СОШ № 1, г. Рыбинск

Сергеева Полина Васильевна

Ученица 9 класса МОУ СОШ № 1, г. Рыбинск

Мартыненко Инна Константиновна

Ученица 9 класса МОУ СОШ № 10, г. Рыбинск

Победители Международного конкурса детских инженерных команд «TechnoCot» 2022 года в треке «Гибкие электроды»

Руководитель: Петрова Ольга Вячеславовна, педагог дополнительного образования высшей квалификационной категории, Рыбинский филиал государственного образовательного автономного учреждения Ярославской области Центра детско-юношеского технического творчества детский технопарк «Кванториум», г. Рыбинск, лауреат регионального этапа всероссийского конкурса профессионального мастерства работников сферы дополнительного образования «Сердце отдаю детям» 2023 года



Жидкогелевые гибкие электроды-датчики с наночастицами серебра для холтеровского мониторинга

Наверное, не надо специально рассказывать, как важна качественная диагностика сердечно-сосудистых заболеваний. Небольшой коллектив школьников разработал и успешно испытал новые электроды для ЭКГ на основе жидкого геля с серебряными наночастицами, недорогие и безопасные. Это прекрасный пример командной междисциплинарной работы на стыке химии, физики, медицины и инженерии.



В мире стоит острый вопрос о качестве диагностики сердечно-сосудистых заболеваний. Наша команда (рис. 1) решила внести свой вклад в развитие данного направления и создать жидкогелевые гибкие электроды с использованием нетоксичных наночастиц серебра для проведения суточного мониторинга электрокардиограммы (ЭКГ) по



Рис. 1. Команда «Импульс» за работой

Холтеровское мониторирование – это суточная непрерывная регистрация ЭКГ на носитель памяти. В последующем данные загружаются в специальную программу для расшифровки результата. Название метод получил в честь биофизика, создавшего этот способ исследования в 1947 году (Норман Холтер). Сначала холтеровское мониторирование не пользовалось популярностью из-за громоздкой аппаратуры, однако через 15 лет прибор был усовершенствован и признан мировым сообществом. Для регистрации используется

Холтеру. Мы провели испытания электродов на мультиметре, осциллографе, аппарате суточного мониторирования по Холтеру, а также изучили размеры наночастиц в сухом геле. Полученный биоразлагаемый жидкогелевый электрод (рис. 2) снимает достаточно точные показания и может быть довольно просто утилизирован.



Рис. 2. Разработанный электрод

небольшой аппарат с присоединёнными к нему электродами. У разных производителей медицинской техники количество электродов, продолжительность процедуры и другие характеристики отличаются, но суть методики не изменяется. Электроды должны быть гибкими и хорошо приклеиваться к телу, чтобы в течение суток передавать электрические импульсы от сердечных отведений к аппарату. Наша команда использовала аппарат холтеровского мониторирования «АСТЛ. 944103.001 РЭ» компании «Астел», г. Рыбинск.

Синтез наночастиц серебра с использованием экстракта стевии

Для синтеза наночастиц серебра мы использовали экстракт стевии. *Stevia rebaudiana* – сладкое на вкус растение, представитель рода стевии. Главные вещества, которые сделали стевию знаменитой, присутствуют только в ней: стевииозид и ребаудиозиды (рис. 3). Это дитерпеноидные глюкозиды, то есть к агликонам (неуглеводным частям) этих гликозидов присоединены только остатки глюкозы, а не других моносахаридов. Сладость стевииозидов и ребаудиозидов в

200–400 раз сильнее, чем у сахарозы. В листьях стевии они выступают в качестве восстановителей [1].

Экстракт стевии готовили так: 5 г стевии заливали 100 мл дистиллированной воды, доведённой до 100 °С, и оставляли до полного настаивания в течение 30 минут при постоянном перемешивании при комнатной температуре. По истечении времени полученный экстракт отфильтровывали.

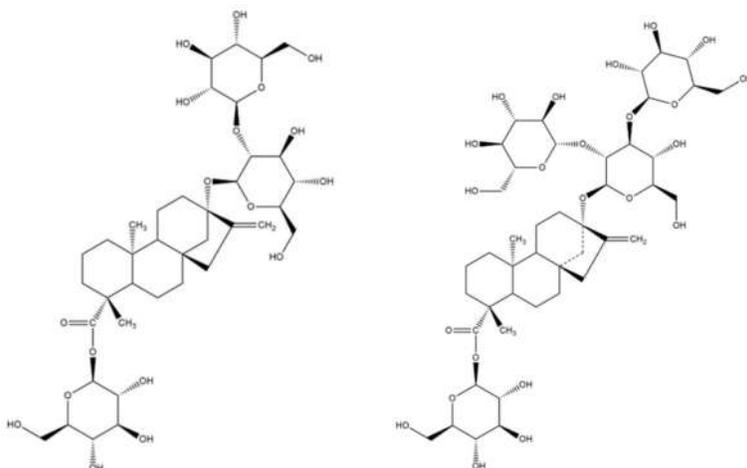


Рис. 3. Стевиозид (слева) и ребаудиозид А (справа)

Свежеприготовленный экстракт стевии разбавляли до концентрации 50 % дистиллированной водой, вносили 0,001 н раствор нитрата серебра и доводили 0,1 н раствором NH_3 до pH 8.

Введение раствора нитрата серебра в водные растворы фитоекстракта стевии привело к резкому изменению окраски растворов от светлых оттенков желтовато-зелёного до более тёмных, что свидетельствует об образовании наночастиц серебра в растворе (для наночастиц серебра диаметром до 40 нм свойственна жёлтая окраска золя).

Полученный раствор выдерживали на водяной бане при pH 8 и температуре 70 °C в течение 40 минут. Следует отме-

тить, что интенсивность окраски получаемых золь увеличивается с ростом концентрации фитоекстракта стевии (рис. 4). Изменение окраски растворов с наночастицами серебра связано с появлением характерных для коллоидных наночастиц полос поглощения с длиной волн 410–420 нм.

Мы проводили испытание исходного 50 % экстракта стевии и экстракта стевии с наночастицами серебра с помощью лазерного луча. В чистом экстракте мы видим рассеянный лазерный луч, в экстракте стевии с наночастицами серебра лазерный луч более чёткий, наблюдается эффект Тиндаля [2] (рис. 5).



Рис. 4. Синтез наночастиц серебра в экстракте стевии



Рис. 5. Пропускание лазерного луча через растворы чистого экстракта стевии (слева) и экстракта стевии с наночастицами серебра (справа)

Изготовление токопроводящего геля и клея

В качестве основы геля мы взяли поливиниловый спирт – искусственный водорастворимый, термопластичный полимер [3] общей формулы $[-CH_2-CH(OH)-]_n$. Это нетоксичный порошок белого цвета с температурой стеклования $57\text{ }^\circ\text{C}$ и температурой разложения $220\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$; он растворяется в воде при нагревании. Поливиниловый спирт применяется в производстве волокон, плёнок, поливинилацеталей, лекарственных средств, плазмозаменителей, для стабилизации эмульсий, дисперсий.

К поливиниловому спирту мы добавили зелёный раствор экстракта стевии с наночастицами серебра. Состав геля: 2,5 г водного раствора поливинилового спирта, 1 г экстракта стевии с наноча-

стицами серебра, загуститель – аптечный раствор тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ (2 капли).

Мы измерили сопротивление различных образцов гелей (рис. 6) с помощью мультиметра (рис. 7). Образец 1 представлял собой полианилин из контрольного промышленного электрода с кнопкой (его сопротивление составило $\approx 67\text{ КОм}$) [4, 5]. Образец 2 – поливиниловый спирт, 1 мл водного раствора с наносеребром в сборе на электроде (сопротивление $\approx 80\text{--}110\text{ КОм}$). Образец 3 – поливиниловый спирт, водный раствор ($\approx 280\text{ КОм}$).

Далее мы сварили клей для электрода. Состав клея: 12 г канифоли, 3 г неочищенного мёда, 6 г касторового масла, 1,2 г глицерина (рис. 8).

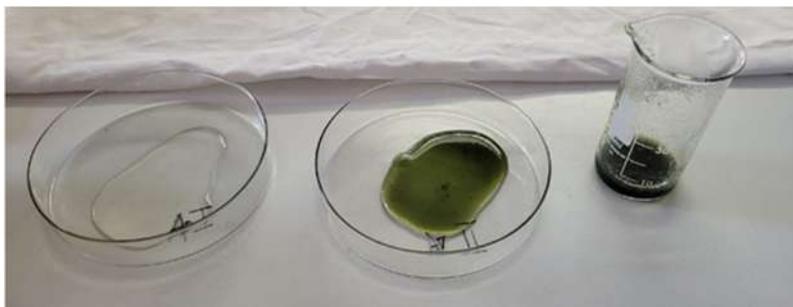


Рис. 6. Образцы 1, 2, 3 (слева направо)



Рис. 7. Измерение сопротивления образцов



Рис. 8. Варка клея

Описание электрода

Мы сформировали слой нашего электрода согласно рис. 9 [6, 7]. На рис. 10 и 11 представлены, соответ-

ственно, промышленный электрод и электроды, разработанные нами.

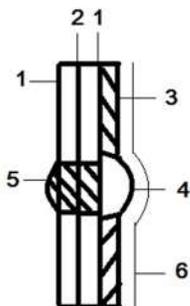


Рис. 9. Схема устройства с указанием всех элементов: 1 – плёнка для крепления вспененного материала (в нашем случае это дублирин), 2 – вспененный материал: двухслойный ацетат (вид ткани), 3 – слой клея для крепления к телу, 4 – токопроводящий гель в центре, 5 – металлическая кнопка электрода (в промышленных электродах она покрыта $AgCl$), 6 – защитная плёнка

Рис. 10. Промышленный электрод



Рис. 11. Разработанные электроды, размер поверхности электрода слева направо: 5×5,5 см, 5×5 см, 4,5×4,5 см. Диаметр внутренней поверхности железных кнопок: 8 мм и 5 мм. Диаметр области нанесения геля: 10 мм, 12 мм, 17 мм

Испытания разработанного электрода

Были проведены испытания полуженных электродов на аппарате Холтер (рис. 12). Записана и расшифрована кардиограмма (рис. 13), определены

основные характеристики (амплитуда и длительность) зубцов и интервалов (P, Q, R, S, T, PQ QRS), а также рассчитана частота сердечных сокращений.

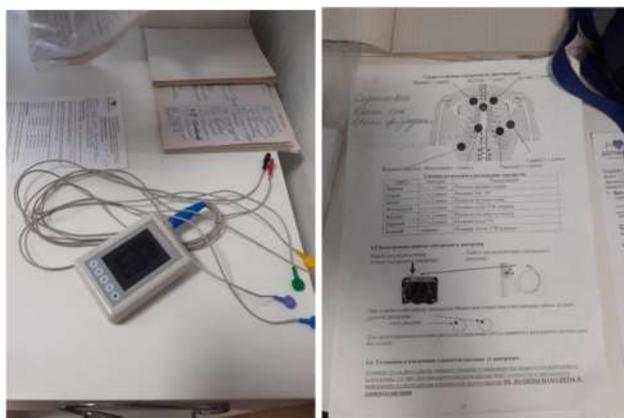


Рис. 12. Аппарат суточного мониторинга ЭКГ по Холтеру компании «Астел» и схема расположения электродов [8]



Рис. 13. Скриншот с записи ЭКГ 3-канальным аппаратом Холтер

Испытания на осциллографе

Мы определяли интенсивность сигнала на осциллографе (табл. 1) у нескольких образцов, одним из которых был сигнальный промышленный твердотельный электрод, далее шли три образца с большой кнопкой и три образца

с маленькой кнопкой. Мы произвели замеры напряжения поляризации под воздействием постоянного тока, дрейфа напряжения электродов (диапазон частот 0,01–1 Гц), напряжения шума (диапазон частот 0,05–75 Гц), полного со-

противления (рис. 14–16). Данные с осциллографа говорят о реальной проводимости электродов (измерения в мВ),

тогда как при испытании на плате Ардуино и на аппарате Холтер используются усилители сигнала.

Табл. 1. Интенсивность сигнала на осциллографе

Электрод	Размер электрода	Интенсивность сигнала	Оценочное значение соотношения сигнал/шум
Контрольный промышленный электрод (кнопка 5 мм)	Диаметр 5 см	Шум 12–15 мВ, сигнал 700–1000 мВ	≈ 60
Электрод с маленькой кнопкой (5 мм)	4,5×4,5 см (20,25 см ²)	Шум 18 мВ, сигнал 700 мВ	≈ 40
Электрод с большой кнопкой (8 мм)	5×5 см (25 см ²)	Шум 20 мВ, сигнал 600–800 мВ	≈ 35



Рис. 14. Снятие показаний на осциллографе без проводника (пальца человека) и с подключением проводника (пальца)

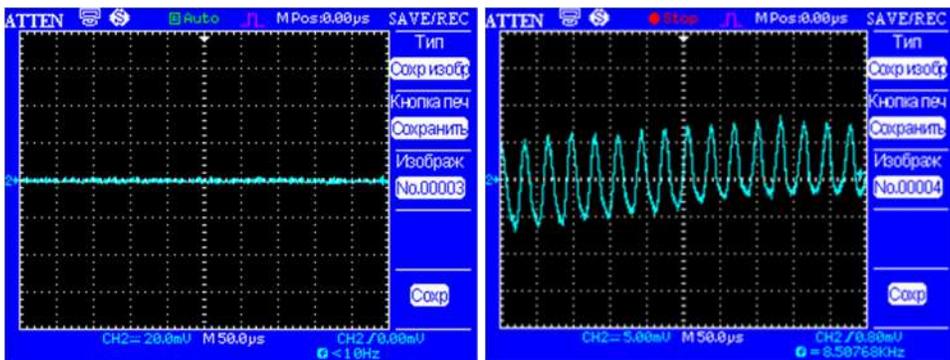


Рис. 15. Показания контрольного датчика (твердого): слева – шум (12 мВ) с подключением данного электрода без проводника, справа – сигнал от датчика с подключением пальца (1000 мВ)

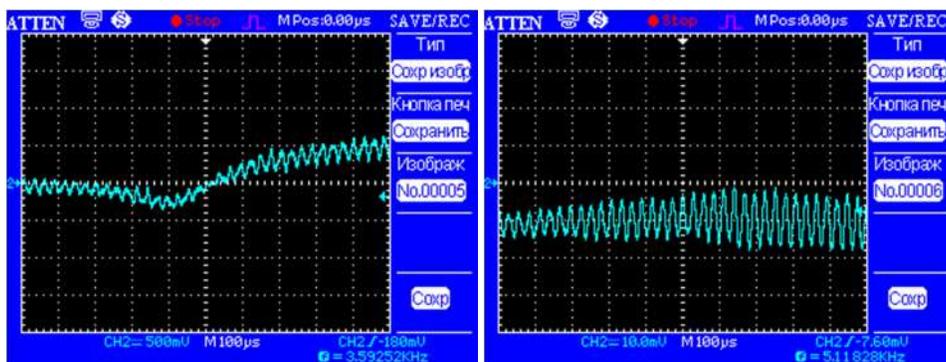


Рис. 16. Показания разработанного электрода с большой кнопкой: слева – шум (20 мВ), справа – сигнал с подключением пальца (600 мВ)

Исследование на сканирующем зондовом микроскопе

Нам удалось исследовать сухой гель с наночастицами серебра на сканирующем зондовом микроскопе «Нанотьютор» (рис. 17). При высыхании геля наночастицы серебра кристаллизовались с образованием микрокристаллов длиной

около 4 мкм, шириной 2 мкм и видимой высотой кристалла примерно 100 нм. На всём исследуемом участке высохшего геля наблюдаются подобные структуры, причем они расположены параллельно друг другу.

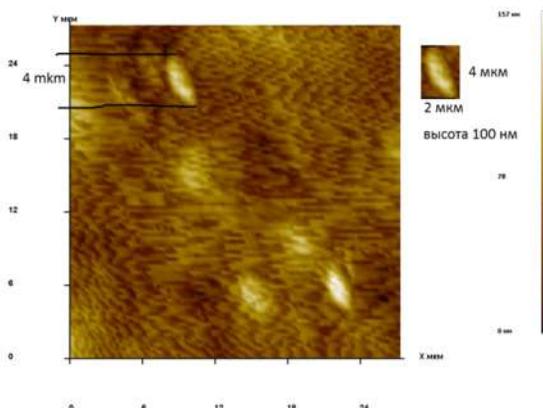


Рис. 17. Изображение сухого геля с наночастицами серебра в СЗМ

Исследование на оптическом микроскопе

Точные формы наночастиц серебра при исследовании на оптическом микроскопе не видны, но заметно рассеяние света от них – светлые точки и пятна (рис. 18). Съёмка на оптическом микроскопе проходила при увеличении 1000

под углом 90° к лазерному и ультрафиолетовому лучам. Зная траекторию движения частицы и вязкость среды, в которой она движется, по формуле Эйнштейна-Стокса можно оценить гидродинамический радиус частицы [9].

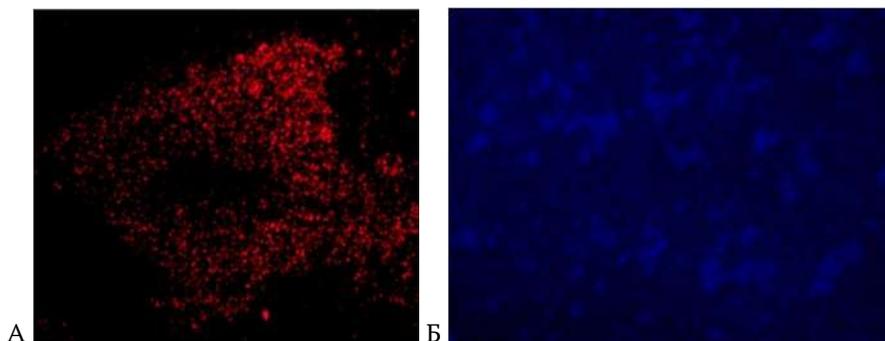


Рис. 18. Изображение с оптического микроскопа: а) в лазерном луче (излучение в диапазоне 635–670 нм); б) в ультрафиолетовом свете

Итоги

Итак, мы разработали и изготовили 12 гибких электродов с разными размерами поверхности, диаметрами нанесения токопроводящего геля и клея, разными диаметрами поверхности кнопок. Так как у нас получился жидкогельный вид гибких электродов, гель немного растёкся по поверхности электрода, поэтому мы не смогли точно определить активную поверхность соприкосновения геля с телом. Примерная себестоимость одного электрода – 76 рублей.

Электроды во время испытаний на человеке показали хорошие результаты: сигнал был записан прибором (Холтер), получена кривая ЭКГ с обозначенными на ней зубцами и интервалами и их основные характеристики (амплитуда и длительность), рассчитана частота сердечных сокращений. Электроды выдержали нагрузку при активном движении,

не отклеились с кожи. Запись производилась в течение получаса. Погрешность мониторингования 0,16 %. После испытания электродов с гелем и клеем на коже аллергии не возникло. Клей с тела пришлось удалять салфеткой со спиртом.

Есть, конечно, и риски. При повышенном количестве клея электрод может немного смещаться на коже. Но, возможно, эта проблема снимется при использовании с корсетом. Корсет представляет собой вид одежды, похожий на нижнее бельё, сшитый из широких резинок для нижнего белья (рис. 19). Данный корсет рассчитан на размеры 42–44, для других размеров можно сделать крепления для регулировки высоты бретелей, а также систему крючков для изменения ширины корсета под грудью. Верхняя и нижняя часть



Рис. 19. Слева направо: разработанный датчик-электрод; оборот датчика-электрода; конструкция корсета и крепление электродов



электрода фиксируются на корсете через прорез (петлю), также нижний проводящий электрод прикрепляется к корсету с помощью «липучки» (на рисунке – вертикальные узкие полоски на электроде и самом корсете). Верхняя часть пристёгивается как кнопка, к верхней части (металлической) будет присоединяться провод к аппарату.

У каждого из нас была своя роль в проекте:

Петрова Ульяна – капитан, маркетолог, технолог-химик, ответственная за расчёты после испытаний;

Мартыненко Инна – ответственная за изучение научной литературы для ЭКГ по холтеру, пошив образца корсета;

Долгова Анастасия – ответственная за прохождение тестов и создание эскизов, технолог-химик;

Гликзон Ксения – составление задач, технолог-химик, видеограф, фото-

граф, ведение расчётов по экономике;

Сергеева Полина – ведение расчётов по экономике, технолог-химик, монтажёр видео;

Петрова Ольга Вячеславовна – испытатель.

А все вместе мы создали проект, который сможет помочь людям в области диагностики сердечно-сосудистых заболеваний.

В перспективе – серия испытаний электродов, в том числе на срок хранения; усовершенствование конструкции электрода; сертификация геля и электродов; разработка герметичной упаковки; установка программного обеспечения для дальнейших испытаний. Планируется сотрудничество с компанией Астел (Рыбинск) по производству холтеров и программного обеспечения, изготовления гибких электродов и проводов для крепления прибора к электродам.

Литература

1. Афолина И.А., Афолина Н.Е., Никифорова Т.Е. Биосинтез наночастиц серебра с использованием растительных экстрактов. // NovaInfo, 2019, 107, с. 1–4. – <https://novainfo.ru/article/17136>.
2. Оптические свойства коллоидов. Эффект Тиндаля. Опалесценция, рассеяние света. // Студопедия. – https://studopedia.ru/11_205317_opticheskie-svoystva-kolloidov-effekt-tindalya-opalestsentsiya-rasseyaniye-sveta.html.
3. Физические и химические свойства поливинилового спирта. // EPOLYMER.RU. – <https://epolymer.ru/article/fizicheskie-i-himicheskie-svoystva-poliivinilovogo-spirta>.
4. Квантовохимическое изучение фотофизических свойств полианилина. // Studbooks.net. – https://studbooks.net/2266329/matematika_himiya_fizika/struktura_svoystva_polianilina?ysclid=14znmwz5qn6783353196.
5. Сокольская М.К., Пикалов Е.С. Особенности получения и применения полианилина. // X Международная студенческая научная конференция Студенческий научный форум – 2018. – <https://scienceforum.ru/2018/article/2018006871>.
6. Электроды для ЭКГ с серебром. // МеталлМастер. – <https://optkonserv.ru/elektrody-dlya-ekg-s-serebrom/>; Новосибирские ученые создали композит, повышающий точность ЭКГ. // Интерфакс. Образование. – <https://academia.interfax.ru/ru/news/articles/4797/>.
7. Гибкие электроды. // Изготовление биотехнических и медицинских аппаратов и систем. – https://studme.org/317515/informatika/gibkie_elektrody?ysclid=159k2okeyw507403830.
8. Холтер-мониторинг сердца в Клинике доктора Шаталова. // Клиника доктора Шаталова. – <https://www.klinika-48.ru/kardiologiya/kholter-monitoring-serdtsa/>.
9. Как наблюдать наночастицы в оптический микроскоп. // Нанометр. – http://www.nanometer.ru/2013/02/22/nanochastici_329802.html.

**Калягин Алексей Сергеевич**

*Выпускник химического класса СУНЦ МГУ 2019 года,
призёр ВсОШ по химии, студент 5 курса ФФМ МГУ*

Антибактериальные препараты: прошлое, настоящее, будущее

Вряд ли можно назвать хотя бы одну область медицины, в которой не встречаются бактериальные болезни. Возможно ли полностью истребить бактерии в перспективе? Постоянно ли будут нужны новые антибиотики? Как найти баланс между грамотной борьбой с бактериями и риском бесконтрольного приёма препаратов? Именно об этих проблемных вопросах и пойдёт речь в статье.

Человечество с момента своего появления живёт на Земле совместно с бактериями, что неудивительно: микроорганизмы с древнейших времён обитают буквально везде, где жизнь возможна. Утопические идеи прошлого об уничтожении всевозможных бактерий обречены на неудачу; причин тому несколько.

Одна из принципиальных причин состоит в том, что существуют полезные для человека виды бактерий, выполняющие важные функции в организме: например, кишечная микрофлора расщепляет клетчатку и синтезирует витамины; микрофлора кожи поддерживает определённый pH и защищает от неблагоприятных факторов внешней среды. Без таких бактерий невозможна нормальная жизнедеятельность организма человека.

Более того, даже если представить, что мы хотим уничтожить только вредные для организма человека бактерии, мы не сможем этого сделать: эти мик-

роорганизмы чрезвычайно быстро выработывают устойчивость к внешним условиям и воздействиям, и даже одна сохранившаяся бактериальная клетка может привести к возрождению всей колонии.

Наконец, порой очень сложно строго отделить патогенные микроорганизмы от непатогенных: большинство из них являются нормальными обитателями человеческого организма, не нанося ему никакого вреда. Более того, именно разнообразие видов бактерий, населяющих человеческий организм, является защитой от чрезмерного размножения одного конкретного вида, потенциально способного вытеснить все остальные и вызвать заболевание. Например, название «менингококк» наверняка звучит устрашающе и ассоциируется только с менингитом. Однако этот микроорганизм можно в норме встретить в ротовой полости человека, и он не будет патогенным, так как остальные представители микрофлоры полости рта здоро-

вого человека не дают менингококку чрезмерно размножаться и проявлять свой болезнетворный потенциал. Однако при перемене условий, например, при снижении активности иммунной системы из-за переохлаждения, видовой состав бактерий может меняться, один вид бактерий способен подавить другие, стать доминирующим в организме и проявить свою патогенность.

Исходя из вышесказанного, реальной целью может являться не уничтожение бактерий, а нахождение способов сосуществования с ними, при которых они будут наносить минимум вреда человеческому организму.

Почему же возникают бактериальные заболевания? Во-первых, существуют облигатно-патогенные бактерии, то есть такие, которые точно вызовут заболевание, попав в человеческий организм. Например, столбнячная палочка не встречается в организме здоровых людей и приводит к развитию столбняка у заражённых лиц при отсутствии профилактики. Во-вторых, большинство полезных бактерий, живущих в человеке, выполняют свои важные функции только в определённых органах. Попадая в другой, непривычный для них орган, они часто вызывают заболевание. Например, кишечная палочка – нормальный обитатель кишечника – при попадании в мочевыводящие пути часто вызывает воспалительные процессы. В-третьих, у людей с ослабленным иммунитетом, в частности, у пожилых, нормальная флора может проявить патогенность. Например, стрептококки в норме обитают в глотке, однако при снижении иммунитета могут вызывать воспаление дыхательных путей.

Все эти соображения наводили на мысли о создании антибактериальных препаратов, чтобы противостоять развитию заболеваний. Александр Флеминг заметил, что плесневые грибы, высеян-

ные на чашку Петри, задерживают рост бактерий. Первым веществом с антибактериальной активностью стал пенициллин, выделенный Флемингом из плесневых грибов в 1928 году. Это стало огромным успехом в развитии медицинской науки: пенициллин буквально спасал жизни больным с неизлечимыми и зачастую смертельными в те времена заболеваниями: дифтерией, менингитом, тяжёлыми пневмониями. Позже было показано, что пенициллин имеет бета-лактамно кольцо (рис. 1) – активную группу, которая нарушает работу ферментов, синтезирующих клеточную стенку бактерий.

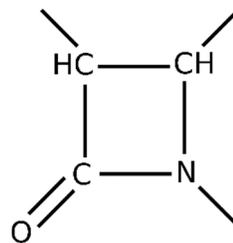


Рис. 1. Структура бета-лактамного кольца

Однако с той поры первоначального триумфа в лечении бактериальных заболеваний многое изменилось. Стали замечать, что больные по-разному отвечают на антибиотик: кто-то выздоравливает, а кто-то нет. Причин тому несколько. Во-первых, препарат действует строго на определённое звено жизнедеятельности бактерий, нарушая его. К примеру, пенициллин действует на ферменты, синтезирующие клеточную стенку бактерии. Некоторые возбудители, такие как микоплазмы¹, вовсе не имеют клеточной стенки, следовательно, такие антибиотики не оказывают на них никакого влияния. Во-вторых, бактерии постоянно изменяют свой генетический аппарат, то есть мутируют, вследствие чего появляются гены, обес-

¹ Микоплазмы – класс бактерий, не имеющих клеточной стенки.

печивающие устойчивость к антибактериальным препаратам. Например, бета-лактамное кольцо пенициллинов разрушается и перестаёт работать, если подвергается действию фермента бета-лактамазы, который способен синтезировать бактерии с геном, кодирующим этот фермент.

Это создавало предпосылки к дальнейшему изучению жизнедеятельности бактериальных клеток и обнаружению в

них большого количества структур, на которые можно подействовать, чтобы остановить рост бактерий. К настоящему времени открыты и активно используются препараты, которые нарушают синтез не только клеточной стенки бактерий, но и синтез белка, синтез РНК, процесс репликации (удвоения) бактериальной ДНК, синтез фолиевой кислоты, проницаемость клеточной мембраны (рис. 2).

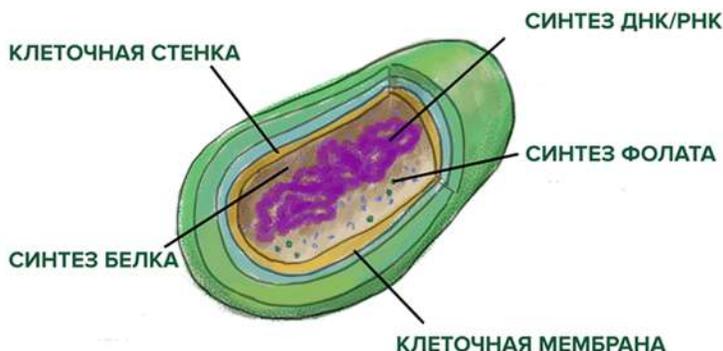


Рис. 2. Точки приложения действия антибиотиков в бактериальной клетке [1]

Стандартом диагностики и назначения лечения при бактериальной инфекции на данный момент является бактериологический метод. Биоматериал берётся на посев, то есть врач-микробиологи шпателем переносят невидимые глазу колонии бактерий на питательную среду, на которой они хорошо размножаются. После этого уже видимые колонии исследуют под микроскопом, определяют возбудителя и оценивают его чувствительность к антибиотикам: рядом с колониями наносят различные препараты и оценивают размеры зон задержки роста бактерий. Так, на рис. 3 показана чашка с колонией бактерий, на участки которой внесены диски с различными антибиотиками, вокруг которых определяются свободные от микроорганизмов участки – зоны задержки роста. У центрального диска такая зона отсутствует, значит, бактерии полностью устойчивы к данному препарату, и он будет неэффективен в

данном случае. После оценки чувствительности назначают для лечения антибактериальный препарат, к которому выявлена наибольшая чувствительность: в данном случае, скорее всего, будет выбран препарат, нанесённый на левый верхний или правый нижний диск на рисунке.

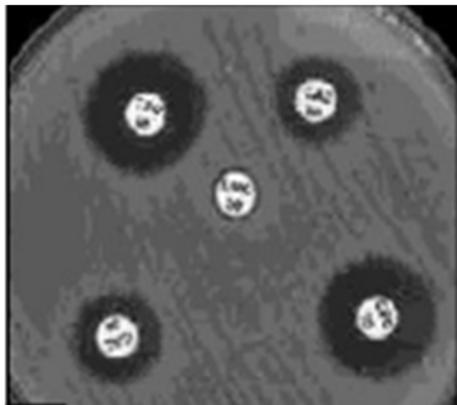


Рис. 3. Определение чувствительности к различным антибиотикам [2]



Эта логичная последовательность действий, тем не менее, не обеспечивает полной победы: бактерии очень быстро приспосабливаются к большинству антибиотиков, иногда в бактериологическом заключении наблюдается устойчивость ко всем протестированным препаратам. Поэтому бактериальные инфекции остаются актуальной проблемой, особенно для стационаров, в которых используется комбинация мощных антибиотиков, идёт частая санитарная обработка помещений: те бактерии, которые смогли выжить и адаптироваться к таким условиям, являются крайне устойчивыми ко всем лечебным мероприятиям. Здоровый человек с нормальным иммунным ответом обычно не заболевает из-за таких бактерий, но у ослабленных людей в условиях стационара они вызывают тяжёлые инфекции, которые зачастую ведут к самым печальным последствиям.

Внутрибольничные инфекции являются вызовом времени и требуют новых антибактериальных препаратов, разработка которых идёт по двум основным стратегиям: химическая модификация существующих препаратов

путём введения дополнительных групп в молекулы и поиск новых структур бактериальной клетки и разработка средств, на них влияющих. И в той, и в другой стратегии достигнуты успехи: например, последние поколения синтетических пенициллинов активны против синегнойной палочки и золотистого стафилококка – частых возбудителей внутрибольничных пневмоний в настоящее время. На рис. 4 показано усложнение структуры препаратов пенициллинового ряда: средство справа – азлоциллин – по сравнению с бензилпенициллином (слева) содержит дополнительную активную группу, что увеличивает его активность в отношении новых возбудителей. Препарат даптомицин обладает принципиально новым механизмом действия, прочно связываясь с клеточной мембраной бактерии и нарушая нормальный обмен ионов между клеткой и внешней средой. Даптомицин показал свою эффективность в отношении борьбы с серьёзными внутрибольничными инфекциями, неподвластными большинству традиционных антибактериальных препаратов.

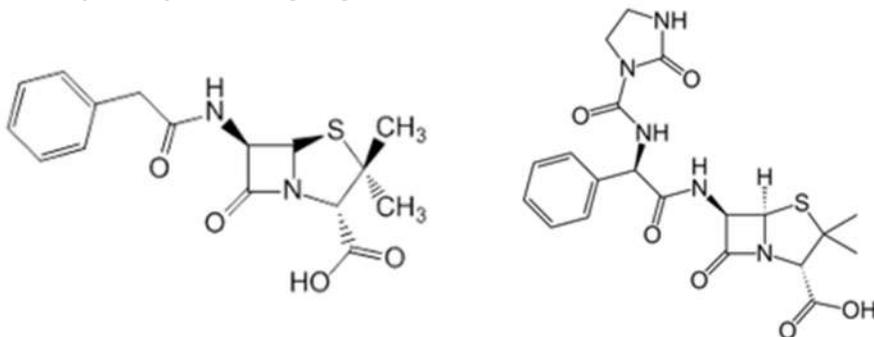


Рис. 4. Сравнение структур пенициллинов первого и последнего поколения

Нерациональное использование антибиотиков – актуальная проблема борьбы с бактериальными заболеваниями. Широкая доступность антибактериальных средств в наши дни приводит к тому, что препараты зачастую используются не по назначению. Например,

при простудных заболеваниях, вызванных вирусами, антибиотики не приносят пользы, если отсутствуют бактериальные осложнения. Назначение антибактериальных средств в этом случае будет способствовать выживанию и размножению бактерий с мутацией, обеспечи-



вающей устойчивостью к антибиотикам, в результате чего препараты уже не будут действовать на эти бактерии в будущем. Такая же проблема возникает, если использовать сокращённые курсы антибактериальных средств: к примеру, не 10 дней, а лишь 5, до исчезновения симптомов. Это приводит к неполному уничтожению возбудителей: часть бактерий остаётся в живых и быстро вырабатывает устойчивость к препарату.

Кроме того, каждый препарат обладает разным спектром действия, то есть перечнем возбудителей, в отношении которых он эффективен. Важно подбирать препарат с оптимальным спектром действия в конкретной ситуации. Например, для лечения тяжёлой внутрибольничной инфекции у пожилого человека, не дожидаясь результатов посева, назначают препарат сверхширокого спектра, чтобы с большей вероятностью подействовать на возбудителя и предупредить фатальные осложнения. Напротив, для лечения неосложнённой пневмонии у молодого человека без сопутствующих заболеваний будет рекомендован препарат с менее широким спектром, действующий прицельно на возбудителя. В этой ситуации назначение препаратов сверхширокого спектра чревато постепенной выработкой устойчивости бактерий к ним и отсутствием вариантов лечения заболеваний,

вызванных этой устойчивой флорой в будущем.

Следствием частого использования антибактериальных средств являются также дисбактериозы. Выше упоминалось, что в организме человека, в частности, в кишечнике, живут полезные бактерии, составляющие микрофлору. Под действием антибиотиков они могут гибнуть, в результате чего нарушается работа кишечника, возникает дисбактериоз. Недаром во время курса антибиотиков, а также на некоторое время после него назначают комплекс полезных бактерий – пробиотиков, которые восполняют микрофлору кишечника. Чем эффективнее и совершеннее становятся антибактериальные препараты, тем шире становится их спектр действия, тем более важна разработка новых средств, поддерживающих и восстанавливающих микрофлору организма человека.

Человек будет всегда существовать совместно с микроорганизмами, и поиск новых препаратов для борьбы с бактериальными заболеваниями вряд ли перестанет быть актуальным. В то же время важно подбирать оптимальное средство для каждого конкретного случая и не принимать антибиотики без показаний и назначения врача, чтобы не причинить организму вред вместо кажущейся пользы.

Литература

1. Антибиотики, структура генома и CRISPR: чем занимается в Сколтехе лаборатория Северинова. // MEGAGRANTS. – <https://megagrants.ru/media/news/antibiotiki-struktura-genoma-i-crispr-chem-zanimaetsya-v-skoltekhe-laboratoriya-severinova/>.
2. Методические рекомендации: определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. // Клиническая микробиология, антимикробная химиотерапия, 2004, т. 6, № 4. – <https://antimicrob.net/wp-content/uploads/4.pdf>.

Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

Учительница:

– Мне не нравится, как ты пишешь букву «с». Она у тебя на «е» похожа!

Ученик:

– А мне не нравится, как вы пишете 5! Она у вас на 3 смахивает...



Олимпиады



Кубышев Сергей Сергеевич

Курактор 8 класса Московской олимпиады школьников по химии, кандидат химических наук, учитель химии ГБОУ школа № 1535, Почетный работник образования города Москвы, лауреат конкурса «Педагог года города Москвы – 2016»

Львов Леонид Олегович

Курактор 8 класса Московской олимпиады школьников по химии, студент магистратуры ФНМ МГУ, абсолютный победитель Всероссийской олимпиады школьников по химии 2017/18 учебного года среди 11-х классов, победитель студенческих научных конференций, победитель универсиады «Ломоносов» по химии, физике и механике материалов



Задания LXXIX Московской олимпиады школьников по химии 2023 г. (8 класс)

В 8 классе изучение химии в большинстве школ только начинается. Как придумать задачи для учащихся, чьему знакомству с химией не исполнилось и года? Тем не менее, авторы успешно справляются с трудностями. Рассматриваем комплект заданий МОШ прошедшего года «для самых маленьких».

Задача 1

$\text{SeO}_2 + \text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{X}_1$	$\text{HIO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{X}_6$
$\text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{CsOH} \rightarrow \text{X}_2$	$\text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{X}_7$
$\text{H}_2\text{SeO}_4(1 \text{ моль}) + \text{NaOH}(1 \text{ моль}) \rightarrow \text{X}_3$	$\text{CrO}_3 + \text{KOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{X}_8$
$\text{H}_3\text{AsO}_4(1 \text{ моль}) + \text{NaOH}(1 \text{ моль}) \rightarrow \text{X}_4$	$\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{X}_9$
$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{X}_5$	$\text{MoO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{изб}) \rightarrow \text{X}_{10}$

Химия 8 класса не предусматривает изучения свойств соединений IV–VII

периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Однако, основны-



ваясь на периодическом законе и знаниях основных свойств изученных элементов, можно без труда составить необходимые химические уравнения. Ни-

же представлены схемы реакций получения солей X_1 – X_{10} . Закончите представленные уравнения реакций и уравняйте их. Назовите соли X_1 – X_{10} .

Решение.

Уравнение реакции	Название соли
$\text{SeO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Селенит натрия
$\text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{CsOH} \rightarrow 2\text{CsBiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Висмутат цезия
$\text{H}_2\text{SeO}_4(1 \text{ моль}) + \text{NaOH}(1 \text{ моль}) \rightarrow \text{NaHSeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Гидроселенат натрия
$\text{H}_3\text{AsO}_4(1 \text{ моль}) + \text{NaOH}(1 \text{ моль}) \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Дигидроарсенат натрия
$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Перхлорат кальция
$2\text{HIO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Иодат бария
$\text{H}_3\text{SbO}_4 + 3\text{NaOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{Na}_3\text{SbO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	Антимонат натрия
$\text{CrO}_3 + 2\text{KOH}(\text{изб}) \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Хромат калия
$\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$	Иодид фосфония
$\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{изб}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Молибдат аммония

Критерии оценивания.

Правая часть уравнений реакций (без коэффициентов)	по 0,5 балла
Уравнение с коэффициентами	по 1,5 балла
Названия веществ	по 0,5 балла
Итого	20 баллов

Задача 2

Бинарное вещество **A**, образованное соседями по подгруппе, было впервые получено в США в конце XVIII века, а ныне получило широкое распространение благодаря абразивным свойствам. Твёрдость этого материала близка к алмазу, а сам он имеет около 200 различных кристаллических модификаций, обладающих разной окраской – от чёрной до пурпурной. Некоторые из них даже проявляют полупроводниковые свойства.

Одним из методов получения соединения **A** является прокаливание простого вещества **B** и бинарного соединения **C**, являющегося важной составляющей земной коры. Помимо **A**, в данной реакции образуется бесцветный ядовитый газ **D** без запаха, смесь которого с азотом обладает постоянной относительной плотностью по водороду

вне зависимости от массовой доли последнего.

1. Определите вещества **A–D**, если массовая доля более лёгкого элемента **B** в составе **A** равна 30 %.

2. Приведите уравнение реакции получения **A** из смеси **B** и **C**.

3. Вычислите массу вещества **A**, которая была получена в ходе реакции. Дополнительно известно, что выделившийся газ **D** может вступить во взаимодействие с 5,6 л (н. у.) кислорода, причём объём полученной газовой смеси уменьшится на 25 % при пропускании через избыток водного раствора гидроксида натрия.

Решение.

При взаимодействии **B** и **C** образуется целевое соединение **A**, а также выделяется газ **D**, смесь которого с азотом



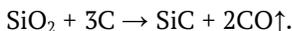
обладает постоянной относительной плотностью по водороду вне зависимости от её состава. Известно, что относительная плотность газовой смеси по водороду прямо пропорциональна её средней молярной массе. Поскольку средняя молярная масса смеси оказывается постоянной вне зависимости от содержания азота, можно сделать вывод, что газ **D** также обладает молярной массой 28 г/моль. Учитывая остальные

приведённые в задаче свойства, можно сделать однозначный выбор в пользу монооксида углерода **D** – CO. Бинарное соединение, являющееся важным компонентом земной коры, представляет собой диоксид кремния **C** – SiO₂. Это вещество прекрасно соответствует условию задачи, ведь при восстановлении SiO₂ с помощью углерода **B** образуется угарный газ и карбид кремния **A** – SiC, содержащий 30 % углерода по массе.

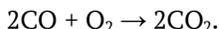


SiO₂: агат, аметист, онкс, халцедон, различные виды кварца

Уравнение реакции:



Образующийся в ходе реакции моноксид углерода может вступить во взаимодействие с 5,6 л (н. у.) кислорода. Рассчитаем количество вещества, которое вступит в указанное превращение:



$$n(\text{O}_2) = V/V_m = 5,6 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,25 \text{ моль};$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{CO}_2) = 2n(\text{O}_2) = 0,5 \text{ моль}.$$

Критерии оценивания.

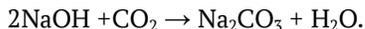
1. Установление формул веществ A–D	по 3 балла
2. Уравнение реакции получения A	3 балла
3. Расчёт массы полученного A если решение верно частично: найден количество вещества углекислого газа найден общее количество угарного газа найденна масса карборунда	5 баллов 2 балла 1 балл 2 балла
Итого	20 баллов

Задача 3

Химические свойства «сладкого» металла **X** известны практически каждому из нас. Будучи амфотерным, он легко растворяется как в соляной кислоте с образованием бесцветного раствора соли **A** (реакция 1), так и в водном растворе гидроксида натрия (реакция 2). Основным продуктом данной реакции является комплексное соединение **B**, в котором атом **X** окружён 4 гидроксильными группами. Несмотря на относительно высокую химическую активность простого вещества, оно практически не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах. Пропускание углекислого газа в раствор **B** (реакция 3) или добавление водного аммиака к **A** (реакция 4) позволяет получить белый осадок **C**, растворимый как в кислотах, так и в щелочах. Теоретически из 1,00 г **X** можно синтезировать 4,78 г **C**.

При добавлении к раствору соли **A**

Из условия задачи следует, что лишь 25 % всего **CO** превратилось в диоксид углерода, ведь именно он способен поглощаться водным раствором гидроксида натрия:



Тогда всего в ходе реакции образовалось 2 моль **CO**, следовательно, количество полученного карбида кремния составляет 1 моль. Рассчитаем его массу:

$$m(\text{SiC}) = M(\text{SiC}) \cdot n(\text{SiC}) = 40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 40 \text{ г}.$$

раствора карбоната аммония образуется малорастворимое соединение **D** (реакция 5), содержащее 71,43 % кислорода и 10,71 % углерода по массе.

1. Установите металл **X**, ответ подтвердите расчётом.

2. Определите формулы веществ **A–D**.

3. Напишите уравнения реакций 1–5.

Решение.

Определим зашифрованный в задаче металл **X**, исходя из соотношения масс простого вещества и соединения **C**. При растворении простого вещества в соляной кислоте образуется хлорид **A** – XCl_n , а взаимодействие **X** с водным раствором гидроксида натрия приводит к образованию комплексного соединения, содержащего 4 гидроксильные группы – $\text{Na}_{4-x}[\text{X}(\text{OH})_4]$. Под действием водного аммиака хлорид металла превращается в гидроксид $\text{X}(\text{OH})_n$. Согласно условию задачи, из 1,00 г металла теоретически



можно синтезировать 4,78 г $X(OH)_n$. Установим элемент X с помощью расчётов:

$$n(X) = n(X(OH)_n).$$

$$\frac{1,00}{M(X)} = \frac{4,78}{M(X) + 17n},$$

отсюда $M(X) = 4,50n$.

Путём перебора получаем, что случаю $n = 2$ соответствует бериллий. Тогда X – Be, A – $BeCl_2$, B – $Na_2[Be(OH)_4]$, C – $Be(OH)_2$.

Для установления формулы соединения D рассчитаем соотношение числа атомов углерода и кислорода:

$$N(O) : N(C) = \frac{\omega(O)}{M(O)} : \frac{\omega(C)}{M(C)} =$$

$$\frac{0,7143}{16} : \frac{0,1071}{12} = 0,04464 : 0,008925 =$$

$$5 : 1.$$

Предположим, что в состав вещества D входят 1 атом углерода и 5 атомов кислорода, тогда молярная

Критерии оценивания.

1. Установление металла X	2 балла
2. Установление формул веществ A – D	по 2 балла
3. Уравнения реакций 1–5	по 2 балла
Итого	20 баллов

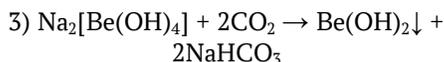
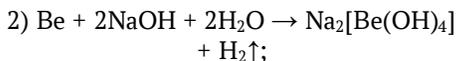
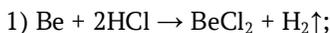
Задача 4

Несмотря на то, что химический элемент A находится на втором месте по распространённости на Земле, соответствующее ему простое вещество было получено лишь 200 лет назад. Основным минералом A является тугоплавкое бинарное соединение B , содержащее 53,33 % кислорода по массе. Оно медленно растворяется в концентрированном растворе гидроксида калия (реакция 1). Среди некоторых специфических свойств B можно выделить взаимодействие с бинарным водородным соединением B , проявляющим кислотные свойства. Указанная реакция, про-

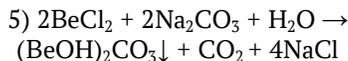
текающая при 400 °С, приводит к образованию газообразного соединения Γ (реакция 2), содержащего 26,92 % элемента A по массе. При нагревании Γ с твёрдым веществом D , представляющим собой соль кислоты B и некоего щелочного металла, образуется соединение E (реакция 3), содержащее 12,73 % элемента A по массе. В XIX веке простое вещество A получали восстановлением соли E металлическим калием при повышенной температуре (реакция 4), а в настоящее время используют восстановление B с помощью металлического магния (реакция 5).

масса D равна 112 г/моль. На остаток, не включающий атомы C и O , приходится 20 г/моль, что соответствует 2 атомам бериллия и 2 атомам водорода. Образующийся осадок представляет собой основной карбонат бериллия D – $(BeOH)_2CO_3$.

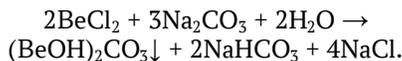
Уравнения реакций 1–5:



(допустимо до Na_2CO_3);



или





1. Определите формулы веществ А–Е. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения реакций 1–5.

Решение.

Определить зашифрованный в задаче элемент можно, исходя из массовой доли кислорода в бинарном соединении **Б**, имеющем общую формулу A_2O_n :

$$\omega(O) = \frac{n \cdot M(O)}{2M(A) + n \cdot M(O)};$$

$$M(A) = \frac{M(O) \cdot (1 - \omega(O))}{2 \cdot \omega(O)} \cdot n =$$

$$\frac{16,000 \cdot (1 - 0,5333)}{2 \cdot 0,5333} \cdot n = 7,00n.$$



Кремний

Взаимодействие диоксида кремния с некоторым бинарным водородным соединением приводит к замещению кислорода на некоторый элемент. Учитывая массовую долю кремния в веществе **Г**, получаем:

$$M(\Gamma) = M(\text{Si})/\omega(\text{Si}) =$$

$$28,00 \text{ г/моль} : 0,2692 = 104 \text{ г/моль}.$$

На остальные атомы в соединении **Г** приходится 76 г/моль. Кремний зачастую является четырёхвалентным, поэтому в случае, если полученное вещество имеет формулу SiX_4 , $M(X) = 19 \text{ г/моль}$. Это соответствует фтору. Тогда **В** – HF, **Г** – SiF_4 .

Критерии оценивания.

Установление элемента А	1 балл
Установление формул веществ Б–Е	по 2 балла
Уравнения реакций 1–3	по 2 балла

n	M(X)	X_2O_n
1	7,00	Li_2O
2	14,00	NO
3	21,00	–
4	28,00	SiO_2
5	35,00	–
6	42,00	–
7	49,00	–
8	56,00	–

Среди полученных веществ в состав минерала могут входить оксиды лития и кремния, однако встретить оксид лития в виде индивидуального вещества в природе невозможно вследствие очень высокой активности. Тогда **Б** – SiO_2 , **А** – Si.

При взаимодействии тетрафторида кремния и фторида некоторого щелочного металла образуется комплексное соединение – гексафторосиликат (IV) $M_2[\text{SiF}_6]$. Исходя из массовой доли кремния, можно установить, что в данной соли щелочным металлом является калий: **Е** – $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, тогда **Д** – KF.

Уравнения реакций 1–5:

- 1) $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{SiF}_4 + 2\text{KF} \rightarrow \text{K}_2[\text{SiF}_6]$;
- 4) $\text{K}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{K} \rightarrow \text{Si} + 6\text{KF}$;
- 5) $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$.



Уравнения реакций 4–5	по 1,5 балла
Итого	20 баллов

Задача 5

Для регенерации выдыхаемого воздуха на подводных лодках или орбитальных станциях обычно используют картриджи с твёрдыми бинарными соединениями **A** и **B**, образованные металлами одной группы периодической системы химических элементов. Известно, что массовая доля кислорода в **A** составляет 41,03 %, в то время как в **B** она немного больше – 45,07 %. После полного использования картриджей в них остаются только индивидуальные соли – **B** и **Г** соответственно (реакции 1 и 2). Соль **B** окрашивает бесцветное пламя в жёлтый цвет и реагирует с соляной кислотой с выделением газа (реакция 3). **Г** даёт светло-фиолетовое окрашивание пламени и малорастворимое вещество при взаимодействии с хлоридом бария (реакция 4).

1. Определите формулы веществ **A**–**Г**. Ответ подтвердите расчётом.

2. Напишите уравнения реакций 1–4.

3. В каком мольном отношении необходимо взять вещества **A** и **B** для наполнения регенерирующего картриджа, чтобы общее давление в системе при его использовании не менялось?

4. Какую минимальную массу смеси из п. 3 надо загрузить в картридж, чтобы регенерировать углекислый газ, выдыхаемый 4 членами экипажа за полёт длительностью 66 дней, если известно, что человек выдыхает в среднем 800 г углекислого газа в сутки?

Решение.

Установим формулы бинарных соединений **A** и **B**, исходя из массовой доли кислорода в них, считая, что формула каждого из них – X_2O_n :

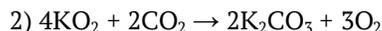
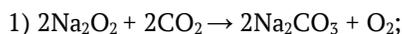
$$\omega(O) = \frac{n \cdot M(O)}{2M(X) + n \cdot M(O)};$$

$$M(X)_A = \frac{M(O) \cdot (1 - \omega(O))}{2 \cdot \omega(O)} \cdot n = \frac{16,000 \cdot (1 - 0,4103)}{2 \cdot 0,4103} \cdot n = 11,5n$$

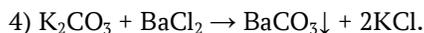
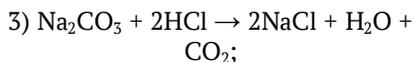
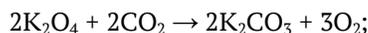
$$M(X)_B = \frac{M(O) \cdot (1 - \omega(O))}{2 \cdot \omega(O)} \cdot n = \frac{16,000 \cdot (1 - 0,4507)}{2 \cdot 0,4507} \cdot n = 9,75n$$

Поскольку при взаимодействии соединений **A** и **B** с диоксидом углерода выделяется кислород, они являются пероксидами или надпероксидами активных металлов. Путём несложного перебора приходим к пероксиду натрия **A** – Na_2O_2 и надпероксиду калия **B** – KO_2 (или K_2O_4). При их взаимодействии с диоксидом углерода образуются карбонаты натрия и калия, соответственно, **B** – Na_2CO_3 и **Г** – K_2CO_3 .

Уравнения реакций 1–4:



или



В ходе первой реакции из $2x$ моль CO_2 образуются x моль O_2 , во второй из $2y$ моль CO_2 – $3y$ моль O_2 . Поскольку общее давление в системе не изменяется, общее количество CO_2 и кислорода совпадают:

$$2x + 2y = x + 3y;$$

$$x = y.$$

Согласно нашему предположению, в картридже должно быть $2x = 2y$ моль Na_2O_2 и $4y$ моль KO_2 , что говорит о мольном отношении веществ 1 : 2.



Рассчитаем общее количество CO_2 , выдыхаемого членами экипажа за указанный промежуток времени:

$$n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 800 \text{ г} \cdot 66 \cdot 4 / 44 \text{ г/моль} = 4800 \text{ моль.}$$

Тогда в каждую реакцию должна вступить ровно половина из указанного количества, то есть по 2400 моль. Для поглощения такого количества CO_2 необходимо 2400 моль Na_2O_2 и

4800 моль KO_2 соответственно. Рассчитаем минимальную массу смеси, которую нужно загрузить в картридж:

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = M(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot n(\text{Na}_2\text{O}_2) = 78 \text{ г/моль} \cdot 2400 \text{ моль} = 187,2 \text{ кг};$$

$$m(\text{KO}_2) = M(\text{KO}_2) \cdot n(\text{KO}_2) = 71 \text{ г/моль} \cdot 4800 \text{ моль} = 340,8 \text{ кг};$$

$$m(\text{смеси}) = m(\text{Na}_2\text{O}_2) + m(\text{KO}_2) = 187,2 \text{ кг} + 340,8 \text{ кг} = 528 \text{ кг.}$$

Критерии оценивания.

Установление формул веществ А и Б	по 3 балла
Установление формул веществ В и Г	по 1 баллу
Уравнения реакций 1–4	по 1 баллу
Определение мольного соотношения веществ в картридже	4 балла
Расчёт общей массы веществ в картридже	4 балла
Итого	20 баллов

Задача 6

Безусловно, каждому известно, что химия изучает различные вещества и их превращения. Однако в нашей любимой науке речь идёт не только о химических процессах. Существует отдельная большая область, изучающая ядерные реакции, называемая *радиохимией*.

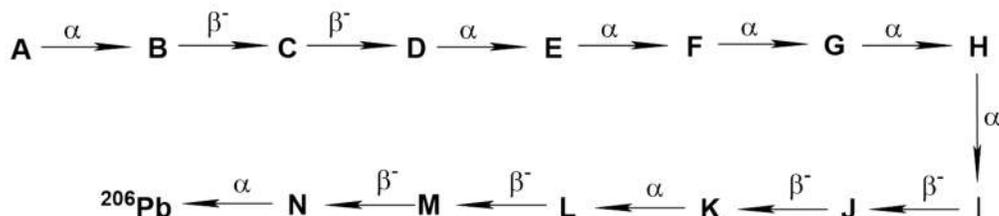
Среди всех путей радиоактивного распада наиболее распространёнными являются два: α -распад, сопровождающийся испусканием ядра атома гелия ${}^4_2\text{He}$, и β^- -распад, в результате которого из ядра вылетает электрон и элементарная частица антинейтрино $\bar{\nu}$, не имею-

щая массы и заряда.

1. Запишите общие схемы процессов α - и β^- -распадов, считая, что в них вступает ядро элемента X с массовым числом M и зарядом Z, а образуется ядро элемента Y.

Природные радиоактивные ядра, к которым относится и А, зачастую претерпевают целый каскад превращений, образуя большие семейства. Одно из них представлено на схеме.

2. Расшифруйте ядра А–N, представленные на схеме превращений.



Решение.

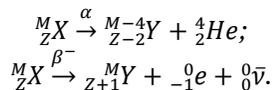
Для решения задачи необходимо вспомнить два фундаментальных зако-

на, которые обязательно выполняются в данном случае. В ходе любых радиоактивных превращений суммарные массы



и заряды должны сохраняться.

Поскольку в ходе α -распада ядро испускает α -частицу ${}^4_2\text{He}$, то заряд ядра уменьшается на 2, а масса – на 4. Аналогично в случае β^- -распада заряд ядра увеличивается на 1, а масса не изменяется:



Основываясь на приведённых выше схемах распадов, расшифруем цепочку превращений $A \rightarrow {}^{206}\text{Pb}$, двигаясь в обратную сторону:

N	M	L	K	J	I	H
${}^{210}_{80}\text{Po}$	${}^{210}_{82}\text{Bi}$	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	${}^{214}_{82}\text{Pb}$	${}^{214}_{83}\text{Bi}$	${}^{214}_{82}\text{Pb}$	${}^{218}_{82}\text{Pb}$
G	F	E	D	C	B	A
${}^{222}_{86}\text{Rn}$	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	${}^{230}_{90}\text{Th}$	${}^{234}_{92}\text{U}$	${}^{234}_{91}\text{Pa}$	${}^{234}_{90}\text{Th}$	${}^{238}_{92}\text{U}$

Критерии оценивания.

1. Общие схемы процессов α - и β^- -распадов	по 3 балла
2. Установление ядер A-N	по 1 баллу
Итого	20 баллов

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Поэзия органического синтеза

Ночь, лист бумаги, курсовая.
 Настольной лампы тусклый свет.
 Однажды синтез начиная,
 Пути назад, похоже, нет.
 Не засыпать, а продолжая
 Вести борьбу с самим собой,
 Доделать ссылки. И остался
 Лишь литобзор – он небольшой.
 Наверно, дальше будет хуже.
 Когда придётся оформлять
 Все результаты и таблицы.
 Сейчас же главное – не спать,
 А хочется. Пробило полночь.
 Бесшумно ходит комендант.
 И в мыслях спутались рецептор
 И органический лиганд.
 Потом формальные придирки:
 Опять нет даты, шрифт не тот.
 И нужно всё оформить снова:
 И план работы, и отчёт.
 Светлеет небо над столицей,
 А разум тривиально чист.
 Две ненаписанных страницы,
 Ночь, курсовая, чистый лист...

Елизавета М.



Исследовательская деятельность



Журавлёв Иван Сергеевич

Выпускник 11 медкласса ГБОУ Школа № 2065.

Научный руководитель – Оболенская Л.Н., к. х. н., учитель химии ГБОУ Школа № 2065

Пероксокомплексы $Ti(IV)$ для дыхания в огне

Как изготовить взрывобезопасную «химическую основу» регенеративных патронов для дыхания пожарных? В представленной работе решается эта актуальная проблема, и проводится всестороннее исследование полученного материала на основе наночастиц, а также описывается испытание усовершенствованного патрона в огневом отсеке, т. е. в атмосфере без кислорода.

Техногенные пожары теперь приводят к быстрой гибели людей из-за резко возросшей суммарной токсичности продуктов горения синтетических материалов. Это вынуждает газодымзащитников (пожарных, работающих в дыхательных аппаратах в атмосфере пиролизных газов) носить крайне тяжёлое снаряжение. Для уменьшения веса снаряжения, носимого сотрудниками экстренных оперативных служб (~30 кг + дыхательный аппарат ~20 кг), было придумано заменить металлические толстостенные баллоны со сжатым воздухом (входящие сейчас в состав дыхательных аппаратов) принципиально более лёгким регенеративным патроном.

Существующие регенеративные патроны на основе пероксидов щелочных металлов обеспечивают 20 минут дыхания взрослого человека и применяются

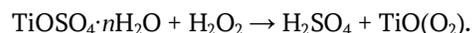
исключительно для кратковременного «самоспасения» обывателей [1]. Надо было решить проблему взрывоопасности пероксидов. Было сделано предположение, что в этом помогут пероксокомплексы $Ti(IV)$, которые гораздо более устойчивы, чем пероксиды щелочных металлов, не являющиеся координационными соединениями. Пероксокомплексы титана (IV) обладают, во-первых, высокими константами устойчивости, что используется в аналитической химии [2]; а во-вторых, резким повышением фото- и термической стабильности при их включении в кристаллическую решётку новой наноразмерной модификации оксида $Ti(IV)$ (сверхструктуры к структуре анатаза) [3], что делает их взрывобезопасными. Значит, можно попробовать использовать их в качестве реагента для регенеративного

патрона на службе у профессионалов. С другой стороны, данные комплексные соединения можно в момент необходимости быстро дестабилизировать, т. е. заставить регенерировать воздух, повышением pH [4]. А «классический» катализатор разложения H_2O_2 – MnO_2 (правда, мы его решили получать в виде наночастиц для большей эффективности, например по методике из [5]). В

качестве загустителя состава использовали полиакрилат натрия, его комбинация с гидромагнезитом обладает крайне высокими огнезащитными свойствами [6], что придаст дополнительную пожарную безопасность изготавливаемому составу. Корпус выполнен из экосовместимого полилактида (ПЛА) на 3D-принтере Felix.

Синтез пероксокомплексов Ti(IV)

В ходе синтеза нано- $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_2-x(\text{H}_2\text{O})_m]$ происходит следующая реакция:



Этапы синтеза приведены на схеме 1.

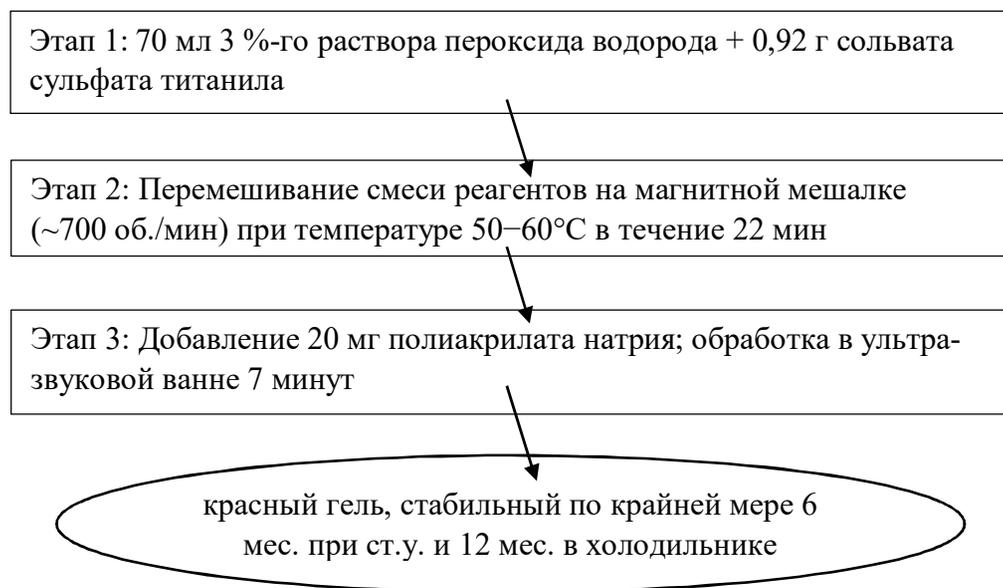


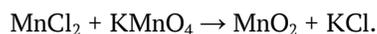
Схема 1. Синтез пероксокомплексов Ti(IV)

Синтез нано- MnO_2

Поскольку в гетерогенном катализе всегда более эффективны частицы нанометровых размеров, решили синтезировать нано- MnO_2 . Отметим, что в методике из статьи [7] (схема 2) не применяется никакой стабилизатор наночастиц (дезинтегрант). Только хороший расчёт мольных отношений реагентов действительно позволил получить ча-

стицы именно нанометровых размеров, однако для большей надёжности при длительном хранении была использована методика из работы [8], где стабилизатор – изопропанол (схема 3).

В ходе синтеза нано- MnO_2 происходит следующая химическая реакция:



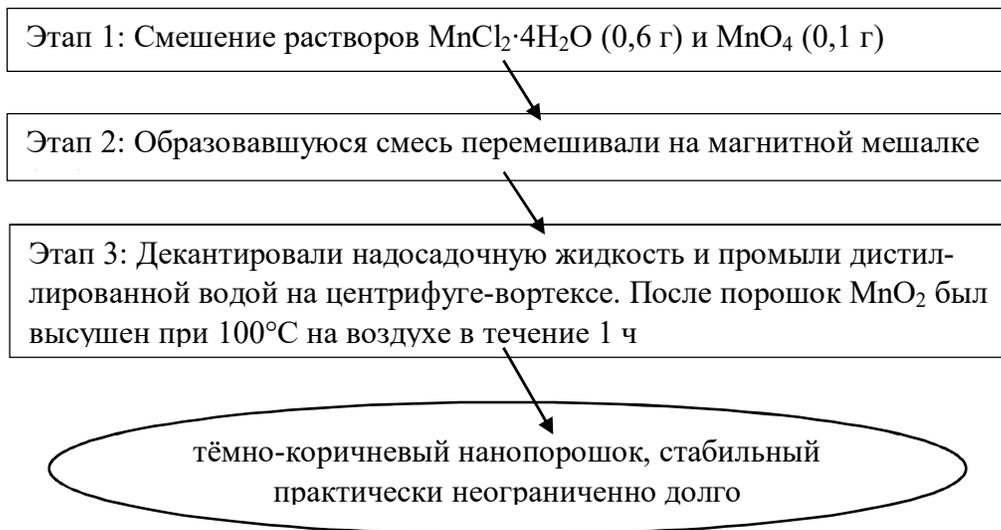


Схема 2. Синтез MnO_2 в воде

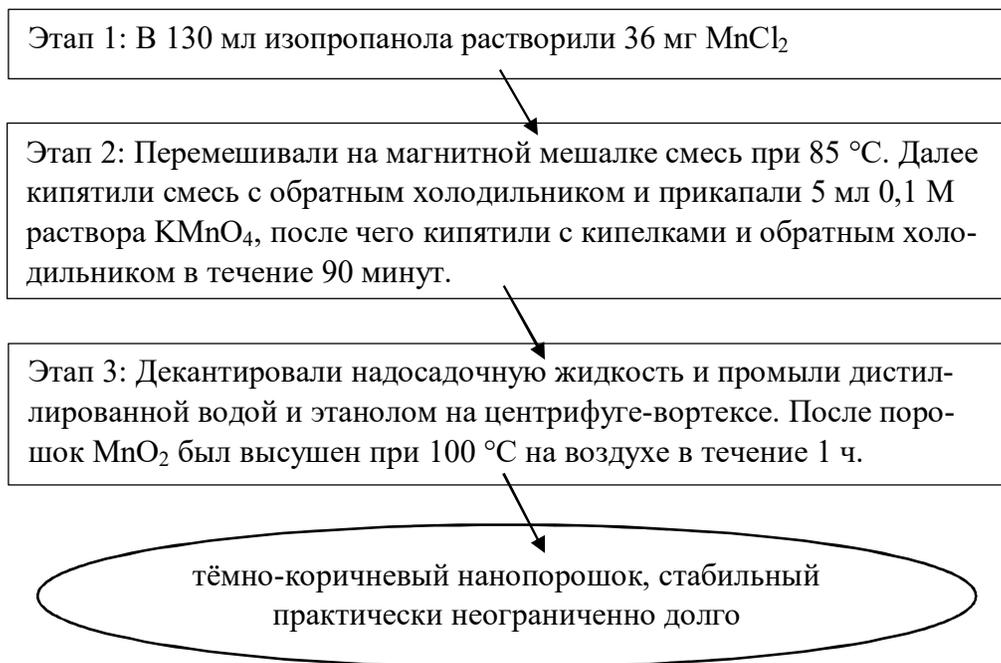


Схема 3. Синтез MnO_2 в изопропаноле

Электронная спектроскопия поглощения

Гипсохромный (т. е. в сторону меньших длин волн) сдвиг максимума полосы поглощения при подщелачива-

нии гидрозолей TiO_2 косвенно подтверждает уменьшение устойчивости пероксогрупп и осуществимость нашей

идеи хранить состав при низких значениях pH, а в момент «пуска» облегчать разложение пероксогрупп добавлением щёлочи (рис. 1а). На рис. 1б приведены

электронные спектры поглощения нано- MnO_2 , полученного в изопропанол. Рассчитанное значение ширины запрещённой зоны $\sim 0,7$ эВ.

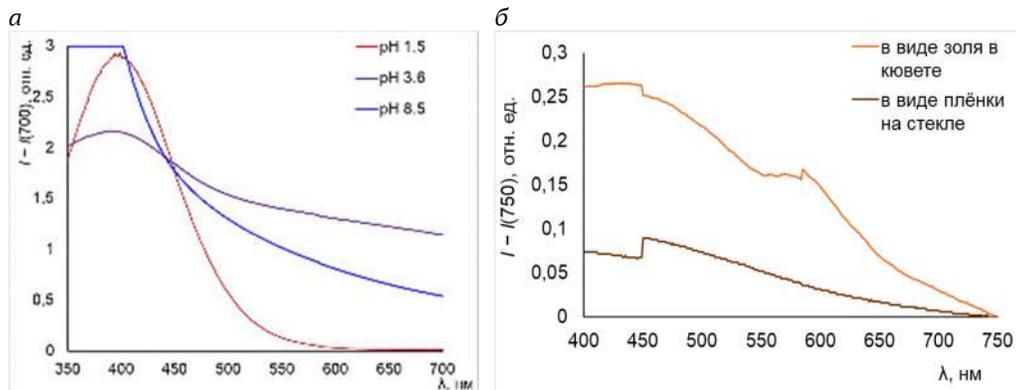


Рис. 1. Электронные спектры поглощения составов с $TiO_2(O_2)$ (а) и нано- MnO_2 , полученного в изопропанол (б)

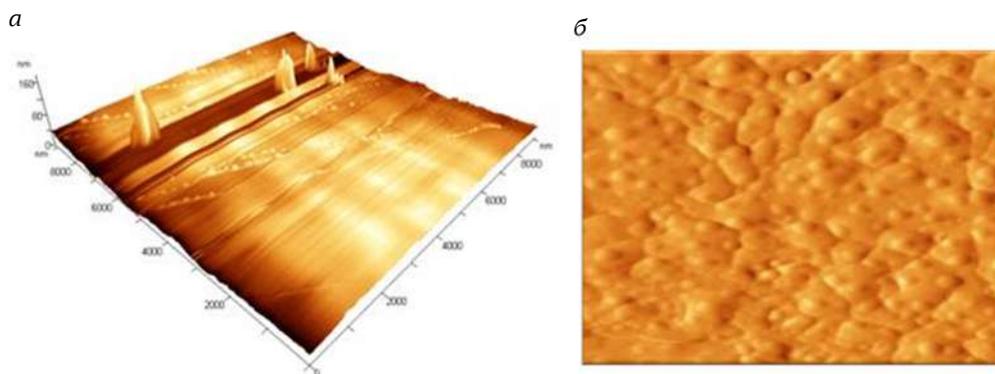
Сканирующая зондовая микроскопия

Суть метода сканирующей зондовой микроскопии – в «ощупывании» или «обстукивании» нано- и (суб)микронных форм рельефа образцов остриём зонда с нанометровым радиусом кривизны; зонд находится «в контакте» с поверхностью за счёт сил Ван-дер-Ваальса, что и позволяет сканировать без артефактов; подробнее описано в [4].

По данным СЗМ, $TiO_2(O_2)$ действительно наноразмерен: 73–104 нм (рис. 2). На рис. 2г видна поверхность

металла, на которую был нанесён спиртовой золь нано- MnO_2 , с мелкими вкраплениями – это и есть, вероятно, его наночастицы.

При использовании стабилизатора (даже такого несложного, как изопропанол) качество наночастиц MnO_2 повысилась (на скане, приведённом на рис. 3, видны частицы, строго относимые к наноразмерному диапазону, с узким распределением по размерам).



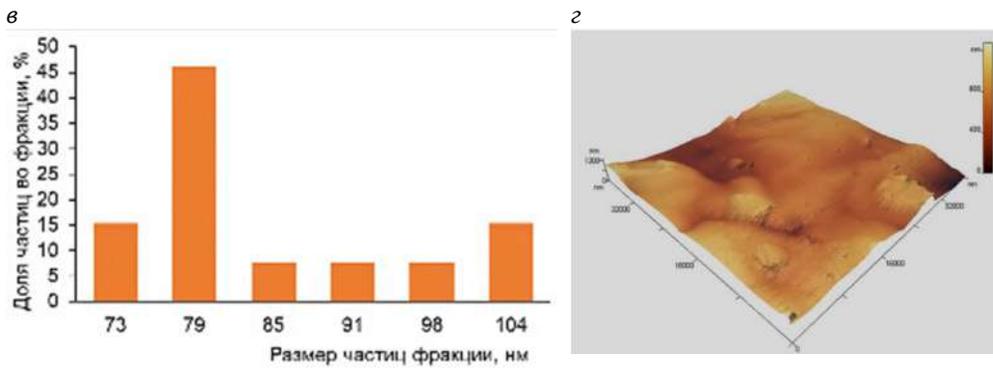


Рис. 2. 3D-рельеф типичных участков образца TiO_2 (а, б) и гистограмма распределения его частиц по размерам (в); 3D-рельеф типичного участка MnO_2 , полученного в воде (г)¹

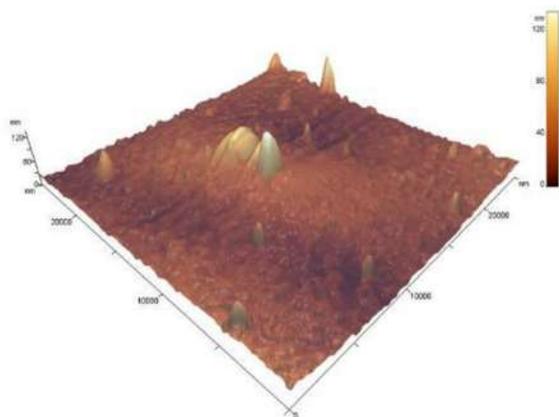


Рис. 3. 3D-рельеф типичного участка MnO_2 , полученного в изопропанол

Изучение способности состава на основе пероксокомплексов Ti(IV) регенерировать выдыхаемый человеком воздух

С помощью датчика O_2 мы убедились, что при разложении пероксогрупп в нашей системе выделяется именно O_2 . Показания датчика (70 %) объясняются наличием воздуха в колбе до начала эксперимента. В следующих опытах предварительно вакуумировали ёмкость для проведения эксперимента с помощью масляного насоса.

Объём выделяющегося кислорода был измерен соответствующей датчи-

вой системой; полученные данные находятся в согласии с теорией. Сначала пришлось поэтапно подщелачивать смесь и считать $V(\text{O}_2)$ по сумме объёмов порций газа. Далее масштабировали процесс (уменьшили исходные порции веществ) и получили единый график (рис. 4). Опыт управляемого ступенчатого выделения O_2 подтвердил перспективность применения этого состава.

¹ Все изображения получены на микроскопе «ФемтоСкан» в ЦМИТ «Нанотехнологии» в МГУ им. М.В. Ломоносова.

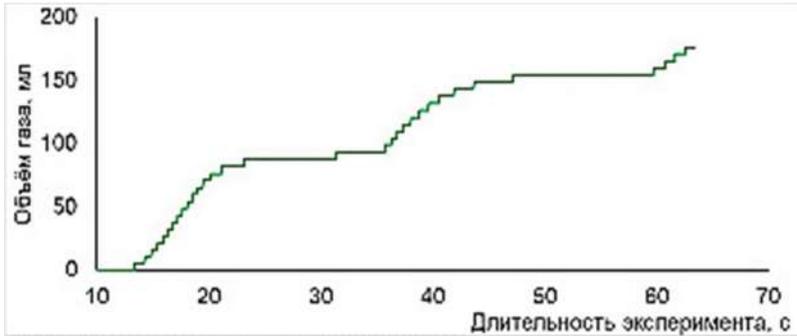


Рис. 4. Динамика выделения кислорода при разложении пероксогрупп

Изучение кинетики разложения пероксокомплексов Ti(IV) при помощи волюметрии

Кинетику разложения пероксокомплексов мы изучали разными способами [9–13]. Начали с волюметрии.

Кинетику нашей «рабочей» реакции, в ходе которой CO_2 расходуется (т. е. удаляется из воздуха), а O_2 выделяется, изучили с помощью мониторинга объема выделяемого O_2 . По кинетическим кри-

вым на рис. 5 видно, что по мере увеличения исходного содержания Ti(IV) (в виде сульфата титанила – далее TS) скорость выделения O_2 из разрушаемых пероксокомплексов Ti(IV) закономерно уменьшается (в отсутствие «потенциально мешающего фактора» – полиакрилата натрия).

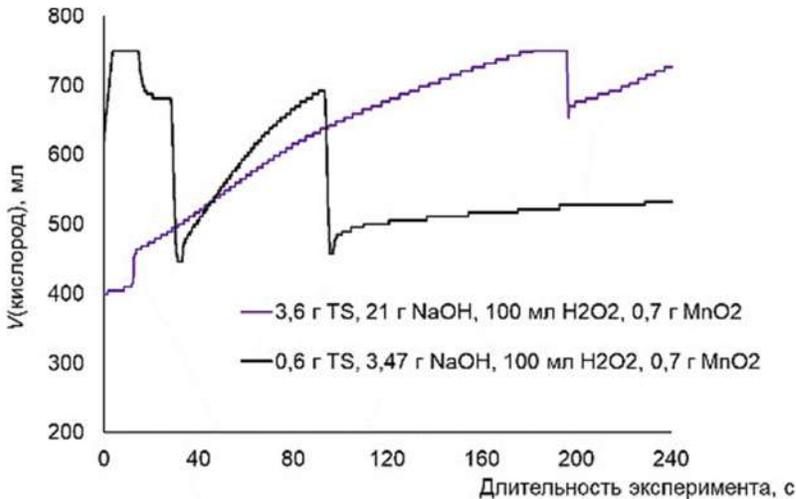


Рис. 5. Кинетические кривые реакции образования O_2 ($V(\text{O}_2)$ пропорционален количеству кислорода; избыточный объем газа выпускали несколько раз)

По кривым на рис. 6а видно, что при меньшем в 3 раза объеме 3%-го H_2O_2 сохраняется та же тенденция, что можно считать подтверждением вывода о влиянии TiOSO_4 . И, наконец, когда заменили

NaOH на полиакрилат натрия (при $n(\text{Ti(IV)} : n_0(\text{H}_2\text{O}_2)) = 1 : 7,6$), удалось добиться медленного, приближенного к равномерному выделению O_2 в течение 6 минут. Поскольку корпус патрона

вмещает объём состава, в 3 раза больший, чем испытываемый, можно рассчитывать на 18 минут дыхания с его помощью после введения первой порции ка-

тализатора MnO_2 в момент «пуска» патрона. А далее, как будет показано в следующем разделе, из оболочки капсулы высвободится вторая порция MnO_2 .

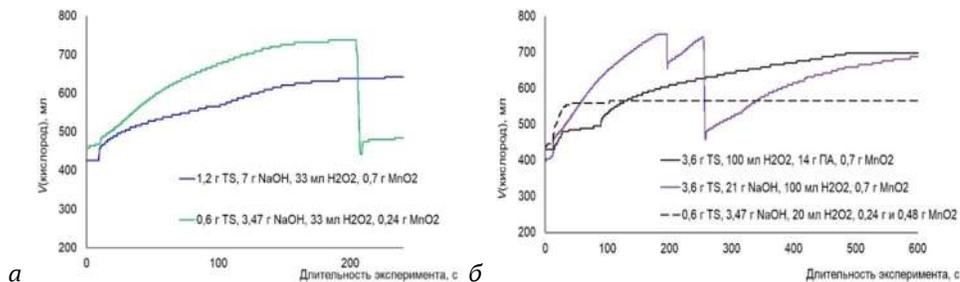


Рис. 6. Кинетические кривые образования O_2 при меньшем исходном количестве H_2O_2

Используя приведённые кинетические кривые, мы попытались вычислить порядок реакции. С помощью объёма выделившегося O_2 мы смогли определить время полуразложения пероксогрупп, невзирая на разную исходную концентрацию сульфата титанила при проведении эксперимента. Однако

определить порядок реакции не получилось из-за недостаточной достоверности аппроксимации данных. Также по кривым на рис. 6б видно, что, наконец, найден оптимальный состав смеси, обеспечивающий равномерное медленное выделение кислорода (ему соответствует чёрная линия).

Изучение кинетики разложения при помощи электронных спектров поглощения

Для более корректного отбора проб была использована роботизированная установка на базе двух блоков EV3, которая обеспечила автоматизацию процесса отбора проб с различным значением pH для проведения анализа (рис. 7).

На рис. 8а приведён внешний вид проб, а на рис. 8б – полностью коррелирующие с ним электронные спектры поглощения. Виден монотонный гипсохромный сдвиг максимума поглощения пероксокомплексов титана (IV) по мере депротонирования молекулы воды, приводящего к их превращению в гидроксид-анионы, вытесняющие пероксолиганды из координационного окружения $Ti(IV)$ (рис. 8в). Значит, предположение о быстрой дестабилизации пероксогрупп при пуске патрона (т.е. по-

падании NaOH в ёмкость с составом) подтверждено. Позднее поняли, что и самих полиакрилат-анионов для этого достаточно.

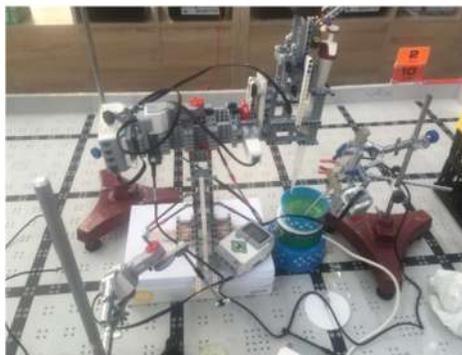


Рис. 7. Система роботизированного отбора проб²

² Конструирование, программирование и сборка осуществлены выпускником 11-го инжкласса ГБОУ Школа № 2030 А. Колясниковым.

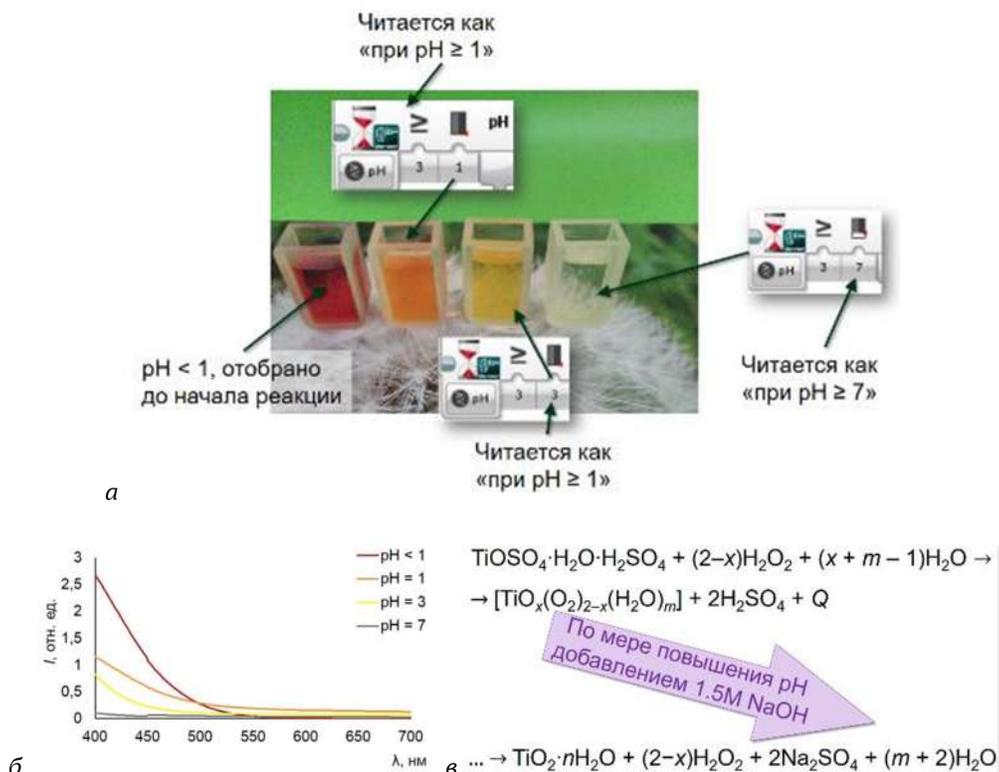


Рис. 8. Внешний вид проб (а), их электронные спектры поглощения (б) и химизм депротонирования пероксокомплексов Ti(IV) (в)

Позже поместили в сушильный шкаф при 200 °С три пластинки с высушенными каплями золя «0,46 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 + 10$ мл 3%-го H_2O_2 » и четыре пластинки с высушенными каплями золя «0,46 г

$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 + 20$ мл 3%-го H_2O_2 » (рис. 9). Видимое обводнение плёнок из $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (внизу) связано с гигроскопичностью H_2SO_4 в составе сольватной оболочки титанила.



а

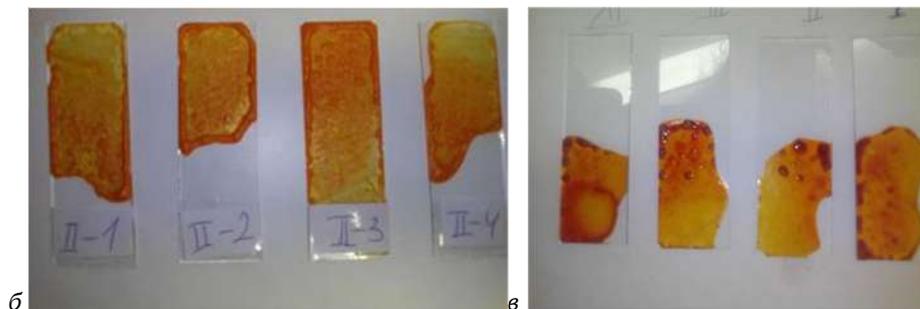


Рис. 9. Вид высохших (при ст. у. за 24 ч) плёнок из 0,46 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ + 10 мл 3%-го H_2O_2 (а); 0,46 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ + 20 мл 3%-го H_2O_2 (б); 0,43 г $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ + 20 мл 3%-го H_2O_2 (в)

При меньшем отношении $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ti}(\text{IV}))$ в первые же 1,5 мин (рис. 10а) разрушились почти все пероксокомплексы, и стало нечего детек-

тировать. При вдвое большем отношении $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ti}(\text{IV}))$ (серия II) всё получилось (рис. 10б).

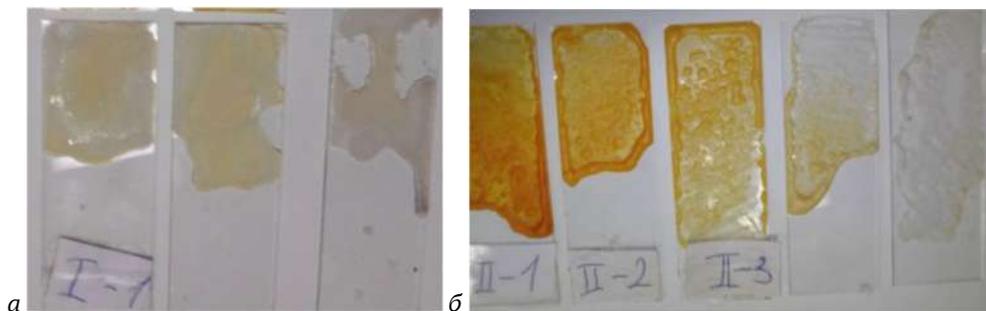


Рис. 10. «А) Вид плёнок из 0,46 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ + 10 мл 3%-го H_2O_2 (после выдержки при 200 °С в течение 1,5 мин, 2 мин 15 с, 5 мин 15 с); б) вид плёнок из 0,46 г $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ + 20 мл 3%-го H_2O_2 (после выдержки при 200 °С в течение 1,5 мин, 3 мин, 4,5 мин, 7 мин)»

Изначально были записаны электронные спектры поглощения каждой из этих четырёх однотипных плёнок, чтобы далее делить текущую интенсивность максимума поглощения пероксокомплексов именно на ту, которая была исходно конкретно для этой плёнки. После анализа данных кинетическая кривая в полулогарифмических координатах почти идеально спрямилась – за вычетом индукционного периода (т. е. первоначального торможения реакции) в первые 1,5 мин (рис. 11). Подтвердился первый порядок реакции. Константа скорости при

200 °С составила $0,86 \text{ мин}^{-1}$.

Теперь приведём для сравнения два электронных спектра поглощения из тех серий, данные которых использованы для табл. 1. Для корректных расчётов необходимо было для каждой плёнки записать отдельный спектр поглощения до начала термической обработки. На рис. 12 приведён электронный спектр поглощения первой плёнки из «серии II» (записанный, соответственно, ещё до термостатирования при 200 °С). Хорошо видна интенсивная полоса поглощения пероксокомплексов $\text{Ti}(\text{IV})$ около 400 нм, которая и придаёт визуально яркую

Табл. 1. Расчёт для построения и линеаризации кинетической кривой

время, мин	было		стало		$\Delta I/\Delta I_0$	$-\ln(\Delta I/\Delta I_0)$
	I_{\max}	I_{800}	I_{\max}	I_{800}		
0					1	0
1,5	1,129	0,782	1,077	0,734	0,9885	0,0115943
3	1,542	0,985	1,295	1,11	0,3321	1,1022094
4,5	1,339	0,933	0,994	0,973	0,0517	2,9618307
7	1,434	0,992	реально – 0		0,01	4,6051702

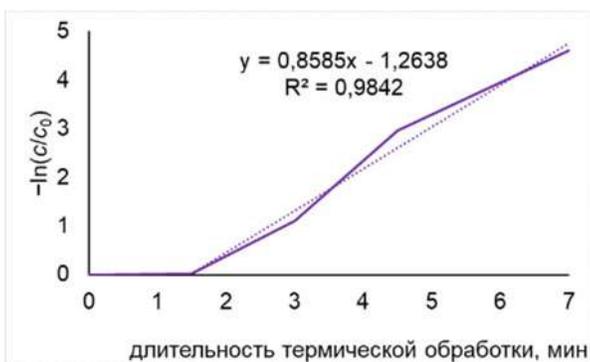
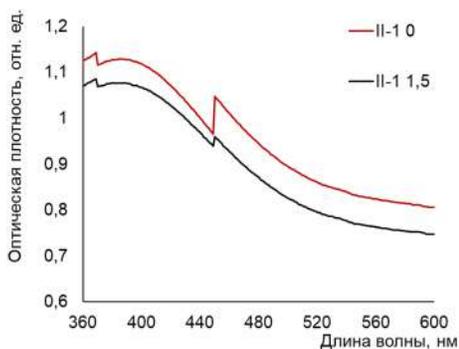
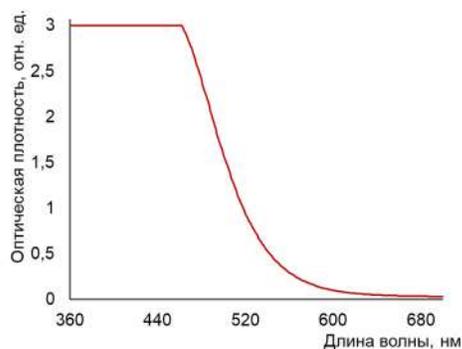
Рис. 11. Кинетическая кривая термодеструкции пероксогрупп $((\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ из сери II)

Рис. 12. Электронные спектры поглощения плёнки II-1 до термической обработки (II-1 0; красная линия) и через 1,5 мин термической обработки (II-1 1,5; чёрная линия)

Рис. 13. Электронный спектр поглощения плёнки из « $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ »

окраску. На том же рисунке приведён электронный спектр поглощения той же плёнки П-1 через 1,5 мин термостатирования при 200 °С. Заметно уменьшение интенсивности поглощения полосы около 400 нм, как раз указывающее на начало деструкции пероксокомплексов Ti(IV); параллельно увеличивается светорассеяние плёнкой (в области

~700 нм) в связи с образованием TiO₂.

Кинетику же деструкции аналога на основе импортного реактива TiOSO₄·H₂O·H₂SO₄ изучить не удалось, поскольку в силу большей кислотности максимум поглощения плёнки (до термообработки) оказался «зашкаливающим» по оптической плотности (рис. 13).

Проверка работоспособности состава

На рис. 14 приведены изображения капли (т. е., скорее, «комка») «оптимального состава» (был указан на рис. 6б, чёрная линия) после прохождения пламени пропановой горелки, полученные в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе. На поверхности образца отчётливо наблюдаются наночастицы с планарными размерами 200–300 нм и высотой около 30 нм, а также их агрегаты, по размерам

близкие к 1 мкм. Сохранение нанорельефа подтверждает пригодность (и безопасность) применения состава в условиях пожара. Состав остаётся наноструктурированным, а значит, имеет большую площадь контакта с регенерируемым воздухом (хотя реально прямое действие огня на сотрудника экстренной оперативной службы с регенеративным патроном недопустимо).

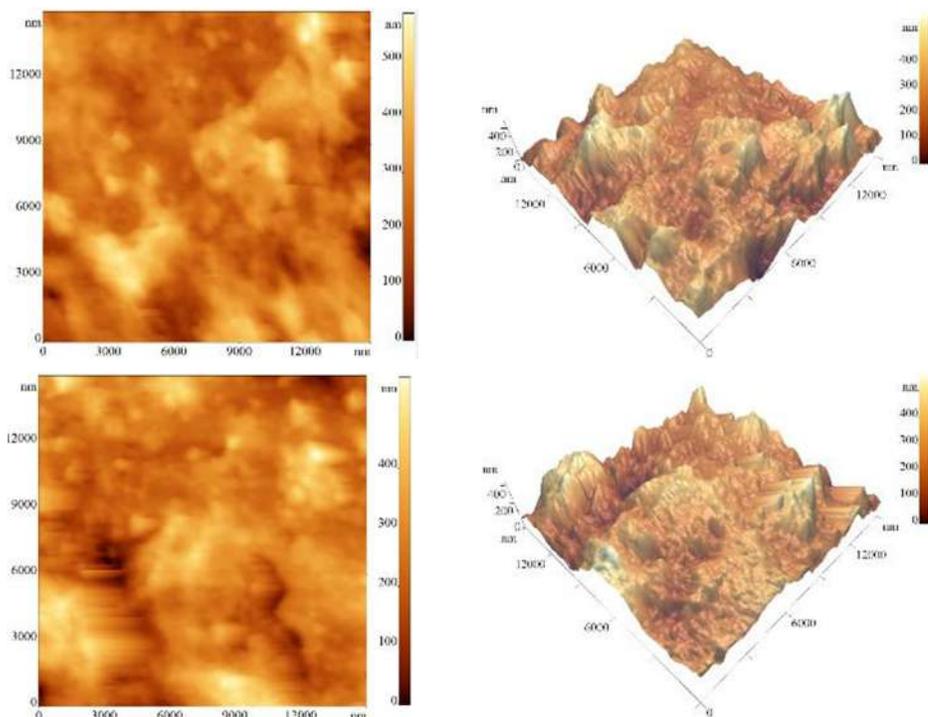


Рис. 14. 2D- (слева) и 3D- (справа) рельеф отсканированных участков «оптимального состава» после прохождения пламени пропановой горелки

Усовершенствованный «самоспас» с этим регенеративным патроном был успешно апробирован научным руководителем работы именно в тех условиях, для которых создан – в огневом отсеке (в пожарно-спасательной части № 51, специализирующейся на тушении крупных пожаров), в режиме объёмного горения пиролизных газов, при среднеобъёмной температуре свыше 250 °С, в среде, непригодной для дыхания. Фото- и видеоматериалы были представлены на конференциях.

Ещё было проверено, с какой скоростью разрушаются оболочки капсул (использовались капсулы от «Омепразола») при контакте с нашим пероксоставом. Через 17 мин сквозь оболочку капсулы начало выходить наружу её содержимое – смесь NaOH и нано-MnO₂. Значит, это можно доработать и реализовать постепенное введение в пероксо-состав смеси NaOH и нано-MnO₂ для поддержания равномерной регенерации выдыхаемого воздуха.

Самые важные итоги

Установлено, что из смеси «3,6 г TiOSO₄, 100 мл 3%-го H₂O₂, 14 г полиакрилата, 0,7 г MnO₂» кислород выделяется в течение 10 мин (саморазогрев всего до 24 °С), также доказана быстрая деструкция пероксокомплексов Ti(IV) при попадании NaOH в состав. Состав сохраняет нанорельеф после прохождения пламени, что доказывает перспективность использования состава в условиях пожара. Увеличение содержания в исходном составе Ti(IV), а так-

же замена «основания» (с гидроксида на полиакрилат натрия) замедляют деструкцию пероксогрупп.

При этом неожиданно обнаружился нелинейный эффект: при массовой доле полиакрилата натрия 15 % смесь закипает, и он под действием пероксидов трёхмерно сшивается в прочный эластичный полимер. При этом часть пероксогрупп разлагается, инициируя радикальную полимеризацию, а оставшиеся приобретают устойчивость и к термической обработке (до 400 °С), и к введению смеси щёлочи с диоксидом марганца (катализатором разложения).

Далее было изучено, как влияет на этот процесс исходная концентрация сульфата титанила. Оказалось, что совсем без TiOSO₄ образуется обычный рассыпающийся «снег»; при исходной концентрации $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0,10$ моль/л происходит (за 40–60 с при объёме смеси 30 мл) равномерная трёхмерная сшивка в прочный пористый полимер, а при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0,21$ моль/л процесс сшивки замедляется до 11 мин и продукт становится менее прочным и однородным.

же замена «основания» (с гидроксида на полиакрилат натрия) замедляют деструкцию пероксогрупп.

В итоге был выработан предварительный алгоритм изготовления пожаро- и взрывобезопасных регенеративных патронов. Был создан и апробирован (в лаборатории и на практике) регенеративный патрон, пригодный для работы в огневом отсеке 34 мин без опасности взрыва.

Литература

1. САМОСПАСАТЕЛЬ ИЗОЛИРУЮЩИЙ СПИ-20. // Группа компаний УЛЬТРА. – <https://clck.ru/ZC33g>.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы химии. Качественный анализ. – М.: Химия, 1970, с. 227.
3. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuz'micheva G.M., Kabachkov E.N., Gainanova A.A., Zubavichus Y.V., Murzin V.Y., Sadovskaya N.V. Introduction of peroxy groups into titania: Preparation, characterization and properties of the new peroxy-containing phase. // CrystEngComm., 2015, v. 17, p. 7113–7123.

4. Яминский И.В., Ахметова А.И., Курьяков В.Н., Оболенская Л.Н., Котлярова Н.В. Модифицирование, оптические свойства, морфология и кинетика обесцвечивания гидрозоль титанооксидных наночастиц, содержащих пероксокомплексы Ti(IV). // Неорганические материалы, 2020, т. 56, № 11, с. 1221–1229.

5. Щербаков А.Б., Иванов В.К. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям // М.: Изд-во Мос ун-та, 2019, с. 253.

6. Liidakis S., Tsapara V., Agiovlasis I.P., Vorisis D. Thermal analysis of Pinus sylvestris L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term. // Thermochimica Acta, 2013, v. 568, p. 156–160.

7. Said M., Rageh A., Abdel-aal F. Fabrication of novel electrochemical sensors based on modification with different polymorphs of MnO₂ nanoparticles. Application to furosemide analysis in pharmaceutical and urine samples. // RSC Advances, 2018, № 8, p. 18698–18713.

8. Wang S., Guan A., Wang J., Fu X. Guo X., Tian Y., Wang K., Cao W. Facile synthesis of a high purity α -MnO₂ nanorod for rapid degradation of Rhodamine B. 2021. – https://www.researchgate.net/publication/353108851_Facile_synthesis_of_a_high_purity_alpha-MnO2_nanorod_for_rapid_degradation_of_Rhodamine_B.

9. Денисова И.А., Гутенев В.В., Дровозова Т.И., Кондратова С.В. Гетерогенные и гомогенные катализаторы разложения пероксида водорода и их применение в технологиях обеззараживания воды. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2005, № 3, с. 83–85.

10. Смолин Р.А., Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампида Х.Э. Каталитический распад пероксида водорода в присутствии оксо-пероксо-соединений молибдена. // Вестник КазТУ, 2011, № 15, с. 57–61.

11. Леенсон И.А. Спектрофотометрия. Экспериментальные методы химической кинетики. – <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/leenson/spectwin/spectwin.pdf>.

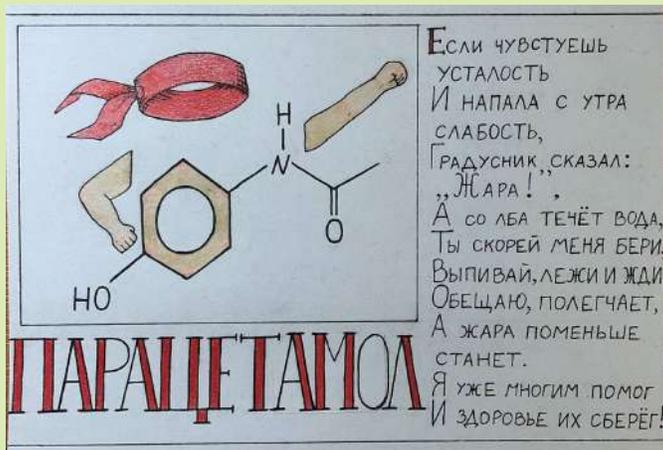
12. Matveychuk Yu.V., Krivtsov I.V., Ilkaeva M.V., Avdin V.V. UV-visible spectra of peroxotitanate complexes. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия, 2015, т. 7, № 3, с. 33–45.

13. Потехин В.В., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Кинетика и механизм разложения пероксида водорода в присутствии тетрааквакомплекса палладия (II). // Изв. Академии наук. Сер. хим., 2005, № 5, с. 1077–1082.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп



Татьяна Б.



Хочу быть



Ваймугин Леонид Александрович

Младший научный сотрудник института общей и неорганической химии РАН имени Н.С. Курнакова, учитель МБОУ Лицей «ФТШ»

В поисках чистого вещества

Статья рассказывает о такой важной характеристике химического вещества, как его чистота. Первая часть посвящена раскрытию понятия «чистоты» в химии, а во второй будут рассмотрены примеры того, как чистота вещества предопределяет или ограничивает его практическое применение. Некоторые из этих примеров представлены недавними исследованиями в лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова.

Вопрос чистоты вещества неразрывно связан с его составом. В химии известно много способов представления последнего (рис. 1). Каждый из способов представления состава имеет свои особенности. С одной стороны, им можно сопоставить конкретные химические объекты (например, ионный состав часто фигурирует в описании состава природных вод и физиологических жидкостей). С другой стороны, их можно описать соответствующими химическими переменными (например, составы стекол или керамик чаще всего выражаются в мольных или массовых процентах).

Это обстоятельство в значительной степени предопределяет выбор методов аналитической химии, при помощи которых можно контролировать состав выбранного химического объекта. В случае веществ высокой чистоты чаще всего пользуются примесным составом

как способом представления состава. Он выражается в ppm (parts per million – частей на миллион) или массовых процентах. Именно примесный состав предопределяет чистоту, так как уровень содержания основного вещества ограничен уровнем содержания примесей.

Итак, чистота вещества характеризуется его примесным составом. На этом моменте может возникнуть вопрос: а можно ли для удобства классифицировать вещества по примесному составу? Ответ на этот вопрос положительный. В литературе для этого предусмотрена классификация (рис. 2), в основе которой лежит уровень содержания основного компонента.

В качестве примера использования этой классификации можно рассмотреть каталог продукции компании «Ланхит», который содержит более 500 позиций. В нем есть такой реактив, как хлорид



Рис. 1. Что мы подразумеваем под чистой веществу?

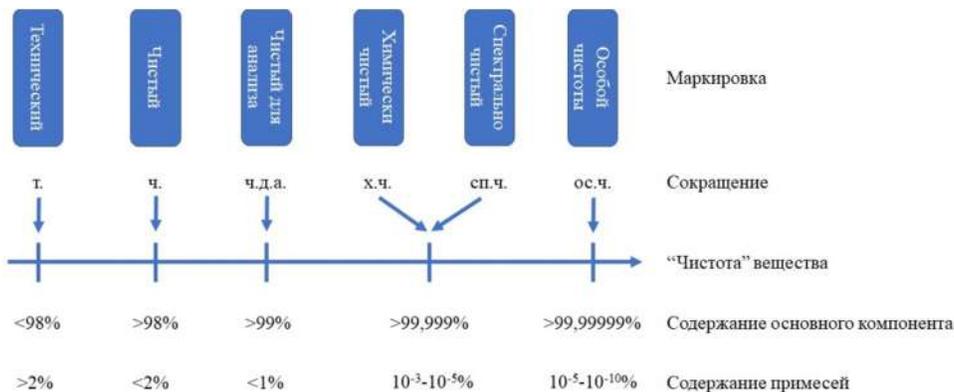


Рис. 2. Маркировки чистоты веществ

алюминия, который продаётся по двум позициям – с содержанием основного вещества на уровне 99,99 % или 99,999 %. В соответствии с данной классификацией первый можно отнести к реактивам категории «чистый для анализа», а второй – «химически чистый».

Зачем следить за чистой веществу? Любое вещество как звено некоторой сырьевой цепочки (рис. 3) необходимо поместить внутри неё. Для этого в химико-технологической системе (в случае большого производства) или химической лаборатории (в случае малого производства) производится контроль

качества. Если вещество представляет собой сырьё, то оно проходит входной контроль качества. Если вещество представляет собой продукт, то оно проходит выходной контроль качества. В рамках контроля качества определяется состав вещества. Как правило, контролируется не полный набор всевозможных примесей, а серия наиболее значимых примесей, присутствие которых нежелательно, поскольку их слишком высокое содержание ограничивает последующее перемещение вещества в сырьевой цепочке (поэтому такие примеси также называются лимитирующими).



Рис. 3. Чистота вещества определяет путь его продвижения в сырьевой цепочке от добычи до потребления

Контроль качества можно рассматривать как частную задачу аналитической химии, поскольку в качестве его конечного результата выступает информация о характеристиках вещества, наиболее значимой из которых является состав. Таким образом, сырьё или продукт рассматривается как объект анали-

за. Его примесный состав может быть изучен при помощи физико-химических методов, из которых в исследовательской практике наиболее распространены атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия и нейтронно-активационный анализ.

Вода, с которой не всё так чисто

Теперь рассмотрим примеры веществ, чистота которых вызывает особый интерес. В первую очередь это – вода.

О воде известно многое. В нашем случае наиболее интересно разнообразие методов её очистки. В литературе приводятся всевозможные классифика-

ции методов очистки воды (например, рис. 4). Методов настолько много, что существует необходимость их много-ступенчатого деления. Так, адсорбция является частным случаем методов очистки воды от органических веществ из ветви физико-химических методов.

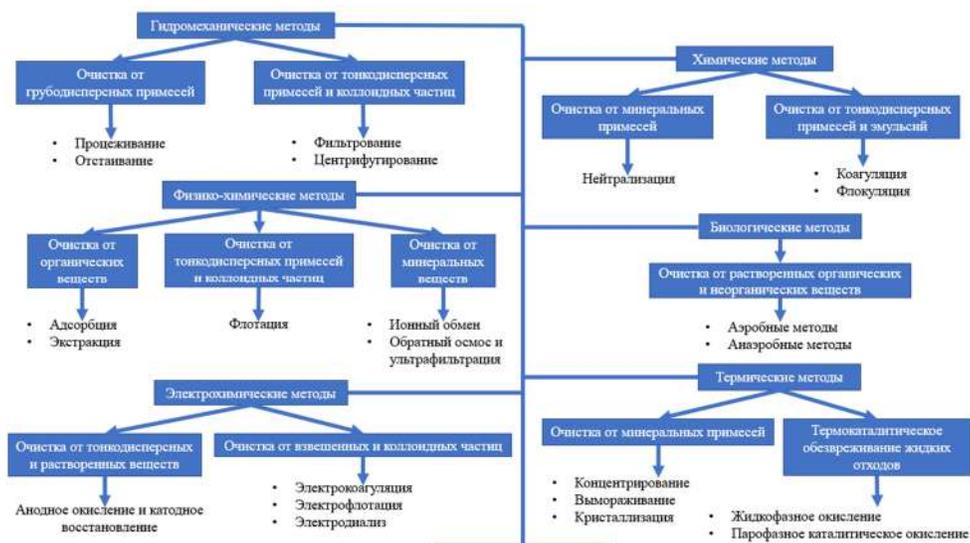


Рис. 4. Известные методы очистки воды



Кроме того, классификации методов можно варьировать по различным направлениям. Например, методы очистки воды делимы по фазовым состояниям основного компонента и примеси, различиям в их физико-химических свойствах, объектам, содержащим воду с примесями, возможностям реализации методов, способу воздействия, количеству циклов исполнения или семейству методов (что рассмотрено выше).

Подобное деление весьма удобно, поскольку классификации позволяют оптимизировать выбор метода очистки воды (если рассматривать процесс очистки вещества как его переход из состояния с высоким содержанием примесей в состояние с низким содержанием примесей). Конечный выбор определяется множеством факторов, и каждый из этих факторов отдельно учитывается в классификации методов.

Рассмотрим бытовую ситуацию – очистку воды в домашних условиях. Для изменения состава воды с высоким содержанием минеральных примесей можно использовать или установки обратного осмоса, или адсорбционную установку. В первом случае уменьшение содержания минеральных примесей настолько значительно, что возникает необходимость использования минерализатора, то есть устройства, вводящего в воду малые количества минеральных солей. Во втором случае процесс очистки воды сравнительно прост, поэтому даётся с минимальными затратами.

Теперь взглянем на иную ситуацию – очищение сточных вод. Для очищения использованной воды можно использовать биологические методы очистки. Они основаны на потреблении загрязнителей микроорганизмами в качестве источника их питания. В качестве подходящей среды выбирают или водоёмы, или почвы. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов удаляются из воды при помощи сорбции.

В настоящее время довольно подробно разработана теоретическая база для выбора оптимального метода очистки воды под конкретную задачу.

Если обратить внимание на реальность, то очистка воды – задача комплексная, для которой необходимы не индивидуальные методы повышения чистоты, а целые системы очистки. В воде могут содержаться группы примесей – грубодисперсные, тонкодисперсные или коллоидные, минеральные или органические и т.д. Для того, чтобы вода стала питьевой, необходимо снизить содержание каждой группы примесей до уровней ниже ПДК (предельно-допустимой концентрации), указываемой в стандартах.

С учётом того, что аналитическая химия способна предоставить различные тесты для контроля состава образцов воды, возможно однозначно и с высокой точностью определить её примесный состав. Обладая информацией о составе источников воды, можно подобрать набор методов удаления примесей из воды, которые при последовательном подключении образуют оптимальную систему очистки. Например, на первой стадии водоочистки, как правило, используют гидромеханические методы для удаления грубодисперсных (для чего подойдут процеживание или отстаивание) и тонкодисперсных или коллоидных (фильтрование или центрифугирование) примесей, после чего можно произвести очистку от органических (адсорбция или экстракция из семейства физико-химических методов) и минеральных (ионный обмен на смолах или обратный осмос из семейства физико-химических методов) примесей. В качестве альтернативы для второй стадии можно задействовать одновременное удаление органических и неорганических примесей при помощи биологических методов. Соответственно, возможен выбор системы водоочистки в соответствии с исходным примесным составом воды.

Кремний: путь от сырья к технике

На рынке фотозлектронных преобразователей (ФЭП) твёрдые позиции заняли кремниевые ФЭП. Для удовлетворения мирового спроса на солнечные элементы используется технология производства кремния высокой чистоты, разработанная фирмой «Siemens» (рис. 5). Она основана на множественных химических процессах, характерных для хлорсиланов (то есть соединений типа $\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$). Её недостатки заключаются в следующем:

- Основные участники реакций (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , SiH_4) в данном технологическом процессе – опасные в экологическом плане вещества.
- В процессе участвует водород – крайне взрывоопасный газ.
- Один из источников кремния для процесса – кремний металлургического сорта, то есть продукт другого производства.

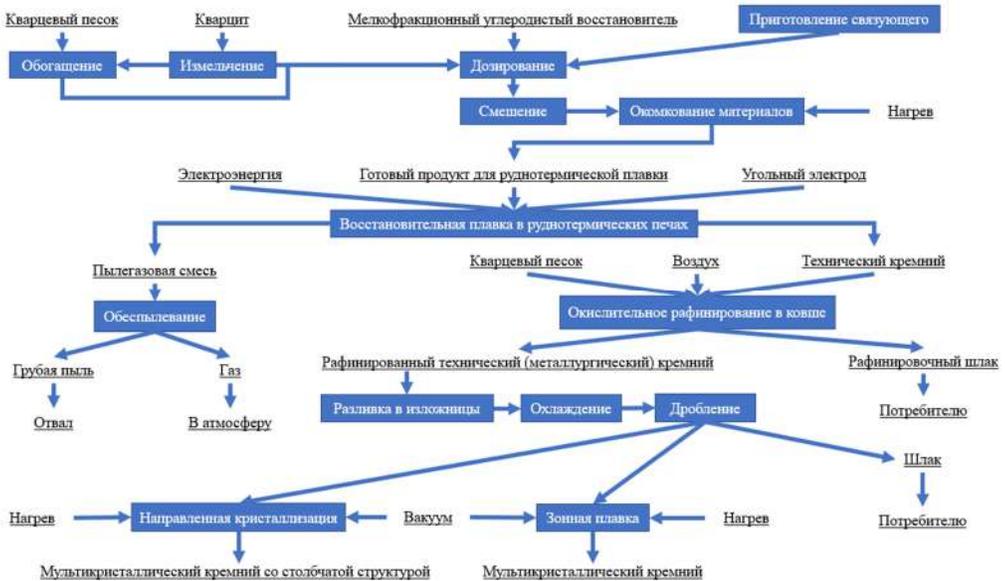


Рис. 5. Технологическая схема получения кремния квалификации «ос.ч.»

Проблема усугубляется тем, что имеющиеся производственные мощности недостаточны для удовлетворения запросов рынка ФЭП. Однако сравнительно недавно в Иркутском государственном техническом университете была разработана альтернативная технология, заключающаяся в прямом восстановлении высококачественного природного кремнеземсодержащего сырья (в частности, кварцита и кварцевого песка) под действием углеродистого восстановителя в руднотермических

печах. Продукт восстановительной плавки – технический кремний – впоследствии подвергается окислительному рафинированию, а затем – или зонной плавке, или направленной кристаллизации, после чего поликристаллический кремний высокой чистоты отправляется потребителю. Данная технология обладает преимуществами по сравнению с традиционной «Siemens»-технологией:

- Из процесса удалены токсичные ($\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$) и взрывоопасные (H_2) вещества.

• Конечный продукт производится в рамках одного производства, поскольку в процессе непосредственно задействовано природное сырьё.

Алюминий – многоликий металл

Нам ещё с 9-го класса известны огромные схемы, на которых отображались множественные области применения алюминия и его сплавов. Однако нам мало известно о том, что стояло за этими схемами в течение долгого времени.

В прошлом веке с развитием металлургической промышленности происходило изменение стандартов качества. В

Можно заключить, что известные стратегии получения высокочистых веществ могут быть заменены более практичными альтернативами.

табл.1 приведены марки первичного алюминия (то есть алюминия, полученного из глинозёма электролизом) в соответствии с разными стандартами. Первый стандарт вмещал в себе описание трёх марок, второй – 4 марки, третий – 8, четвёртый – 12. Видно, что стандарты усложнялись в течение 36 лет с 1930 года.

Табл. 1. Марки первичного алюминия

год	стандарт	марки с требованиями к составу
1930	I советский стандарт	98%, 99%, 99,5%
1935	II советский стандарт	98%, 99%, 99,5%, 99,7%
1955	III советский стандарт	98%, 99%, 99,5%, 99,7% + Al высокой чистоты (99,93%, 99,97%, 99,99%, 99,996%) по 3 примесям (Fe, Si, Cl)
1966	IV советский стандарт	98%, 99%, 99,5%, 99,7% + Al высокой чистоты (99,93%, 99,97%, 99,99%, 99,996%) по 3 примесям (Fe, Si, Cl) + Al высокой чистоты (99,95%, 99,97%, 99,99%, 99,995%) по 5 примесям (Fe, Si, Cu, Zn, Ti) и 99,999%

Важные уточнения начинаются с третьего стандарта, в котором приводятся требования к алюминию высокой чистоты. Чистота такого алюминия должна была контролироваться по трём примесям (железу, кремнию и хлору). Позже, в четвёртом стандарте, появились марки алюминия, для которых чистота должна была контролироваться по пяти примесям (железу, кремнию, меди, цинку и титану). Определение чистоты металла по всем примесям – затруднительная в плане аналитической химии операция, поскольку при максимальном охвате задачи (определение содержания десятка неметаллов и нескольких десятков других металлов) и частотности её повторения (пробы на металлургиче-

ском производстве для контроля качества надо брать регулярно) трудоёмкость задачи становится огромной. Поэтому контроль качества при производстве высокочистого алюминия был ограничен определением основного компонента и наиболее значимых примесей.

После получения первичный алюминий в зависимости от требований чистоты либо подвергался дополнительной обработке для повышения чистоты, либо направлялся на изготовление сплавов. Поэтому известная нам схема областей применения алюминия заслуживает более глубокого рассмотрения в будущем с позиции вопроса чистоты.

Какой цирконий нужен для атомной энергетики?

Известно, что одной из причин активного роста спроса на цирконий в 60-х годах прошлого века было развитие атомной энергетики. Данный металл образует сплавы с полезными радиационно-физическими свойствами, которые обусловили его использование в качестве сырья для изделий, работающих в активной зоне ядерных реакторов. Однако на пути его применения стоит одно важное препятствие – наличие примесей гафния. Присутствие этого элемента в изделии нежелательно, поскольку поперечное сечение захвата нейтронов цирконием составляет 0,18 барн, а гафнием – 106,0 барн, то есть примесь гафния сильно увеличивает поглотительную способность по отношению к нейтронам, в то время как изделие в активной зоне не должно уменьшать поток

нейтронов, необходимых для протекания цепной реакции.

Одним из решений проблемы получения циркония ядерной чистоты (циркония, содержащего не более 0,01–0,05 масс. % гафния) является «сухая» фторидная технология переработки цирконий-содержащего сырья. Её схематическое изображение представлено на рис. 6. Из четырёх основных технологических стадий наиболее трудная – стадия разделения смеси тетрафторидов циркония и гафния. Близкие значения физико-химических свойств этих соединений (ведь металлы, образующие их, находятся в одной подгруппе и обладают близкими ионными радиусами) делают гафний трудноудаляемой примесью.



Рис. 6. «Сухая» фторидная технология переработки цирконий-содержащего сырья

Поэтому смесь ZrF_4 и HfF_4 разделяют, например, при помощи вакуумной сублимации тетрафторидов или сублимацией тетрафторидов в присутствии активных добавок (в частности, фторидов Fe, Ni, Co, Ca) с многократным циклированием процесса. В первом способе для получения циркония ядерной чистоты необходимо провести 10–12 циклов, а во втором – до 8 циклов. Рост эффективности по сравнению с первым спо-

собом объясняется тем, что добавки фторидов увеличивают коэффициент разделения компонентов смеси. Однако и в этом случае остаётся открытым вопрос выбора новых, более эффективных добавок (поскольку число циклов всё равно довольно велико) и оптимизации условий их регенерации. Таким образом, стадия разделения тетрафторидов циркония и гафния в «сухой» фторидной технологии переработки цирконий-

содержащего сырья при производстве циркония для атомной энергетики хоть и способна выдавать продукцию необ-

ходимого качества, однако требует усовершенствования.

Соединения олова и вызовы цивилизации

В нашей лаборатории высокочистых вещества ИОНХ РАН в прошлом году защищалась диссертация по одному перспективному направлению, связанному с получением соединений олова высокой чистоты. Чем была мотивирована работа в этой области?

С одной стороны, олово (II) способно образовывать с галогенами комплексные соединения со структурой перовскита. Некоторые из соединений типа MeSnHal_3 (Me – щелочные металлы, а Hal – галогены), имеющие такую структуру, могут быть применены в качестве альтернативы классическим кремниевым солнечным ячейкам и ячейкам на основе CsPbHal_3 (Hal = Cl, Br, I). Для уменьшения потерь при поглощении солнечного излучения (обусловленные присутствием примесей d-металлов) целесообразно при изготовлении ячейки использовать в качестве сырья галогениды олова (II) особой чистоты.

С другой стороны, олово (IV) способно вступать в реакции комплексообразования с органическими лигандами, в результате которых образуются био-

логически активные вещества, перспективные для применения в медицине. Например, комплексные соединения SnCl_4 с салицилгидразами бензальгида могут быть задействованы в качестве активного вещества противовоспалительных препаратов, антидепрессантов и антимикробных средств, а координационное соединение Sn(IV) с этиопурпурином – возможный кандидат для лечения рака кожи. С учетом высоких требований по содержанию примесей (например, Co, Cd, Pb, V и Ni) в лекарственных препаратах актуальны способы значительного повышения чистоты исходных галогенидов олова (IV).

Для внесения посильного вклада в решение этих проблем в рамках диссертационного исследования наш коллега разработал методики синтеза с глубокой очисткой таких соединений олова, как SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и CsSnI_3 (рис. 7). Стоит отметить, что на часть подготовленных разработок, а именно, способ получения высокочистого тетрахлорида олова синтезом из простых веществ с последующей ректификацией, был оформлен патент.



Рис. 7. Обоснование получения соединений олова высокой чистоты

Фтор против кислорода в оптике

Известно, что прозрачные среды – ключевые материалы оптики. К ним можно отнести кристаллы, стёкла и стеклокерамики (рис. 8). Для изготовления различных оптических устройств активно используются стёкла. Среди них стоит выделить оксидные и фторидные стёкла (последними занимаются в нашей лаборатории). Первые хороши тем, что их массовое производство давно налажено. Вторые отличаются своими уникальными оптическими свойствами.

Например, стёкла на основе SiO_2 характеризуются более высокими уровнями оптических потерь, чем фторидные стёкла. Мы можем увидеть, что минимум графика зависимости коэффициента поглощения излучения от его длины волны (одна из главных характеристик оптических потерь в среде) для кварцевого стекла находится выше по ординате, чем аналогичный минимум для фторидного стекла (рис. 9).



Рис. 8. Ключевые материалы оптики



Рис. 9. График зависимости коэффициента поглощения излучения от его длины волны для разных оптических сред

При этом кварцевые стёкла имеют сравнительно низкие значения длины волны инфракрасного края пропускания (то есть длины волны, на которой происходит поглощение 50% входящего излучения). Типичное силикатное стекло компании «Art Photonics» способно пропускать излучение с длиной волны вплоть до 2400 нм, в то время как фторидное стекло на основе фторида индия (фторидатное стекло) – до 5500 нм (см. рис. 8). То есть фторидное стекло обладает более длинноволновым инфракрасным краем пропускания, чем силикатное стекло.



Получается, что общеизвестные оксидные стёкла уступают по некоторым из своих оптических свойств фторидным стёклам. Эта разница прежде всего обусловлена различным характером химической связи атомов с кислородом в случае оксидных стёкол и фтором в случае фторидных стекол.

Однако стоит учесть, что фторидные стёкла – прозрачные среды не с рекордно высокими показателями оптических свойств. Известны фторидные монокристаллы оптического качества, характеризующиеся более широким окном пропускания, чем фторидные стёкла, например, монокристаллический фторид кальция (рис. 10). Эта среда способна пропускать излучение с длиной волны от 200 до 9000 нм. Такие показатели превышают подобные для подавляющего большинства фторидных стекол.

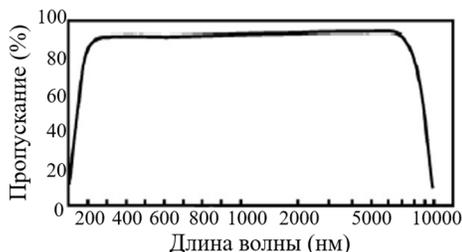


Рис. 10. Спектр пропускания монокристалла CaF_2

Получение стекла менее времязатратно, чем изготовление монокристалла, то есть первый процесс более технологичен. Для того, чтобы уменьшить разницу в численных показателях свойств между фторидным монокристаллом и фторидным стеклом, последнее можно усовершенствовать при помощи синтетических приёмов. Здесь могут пригодиться как варьирование

состава стекла, так и удаление примесей, прежде всего кислородсодержащих (поскольку их присутствие в стекле приводит к ухудшению оптических свойств). Последнее представляет собой крайне интересную экспериментальную задачу, поскольку она решается с использованием фторирующих агентов – соединений, способных при нагревании выделять фтор (в атомарной или молекулярной форме – вопрос открытый) или газообразный HF . Как это делается? Есть три группы способов:

- Фторирование оксидов с помощью фторирующих агентов. Этот приём предполагает обработку дешёвого оксидного сырья до его превращения во фторид высокой чистоты, который можно вводить в шихту для синтеза стекла.

- Фторирование фторидов с помощью фторирующих агентов. Таким способом обрабатывают готовые фториды со сравнительно высоким содержанием оксидных примесей.

- Фторирование при помощи внутреннего фторирующего агента. В шихту вводят фторирующий агент, который при нагревании смеси фторидов разлагается на фтор и один из исходных фторидов для шихты.

В качестве фторирующих агентов используется целая серия фторидов – фториды металлов (подразделяются на фторокомплексы, гидрофториды щелочных и щелочноземельных металлов, а также фториды металлов в высших степенях окисления), фториды благородных газов (XeF_2) и фториды неметаллов (NF_3 , BrF_3 , NH_4HF_2). Итак, существующие способы управления примесным составом фторидных стёкол можно использовать для изменения их функциональных свойств.

Полиморфизм кристаллов – возможный источник примесей в лекарствах

Как показывает медицинская практика, не только неорганические веще-

ства и материалы необходимо получать с высокой чистотой. Промышленный

фармацевтический синтез даёт широкую линейку высокочистых органических веществ. В данной области вопрос чистоты стоит особенно остро. Это связано с тем, что лекарственное вещество может представлять собой:

- основной продукт и побочные



Рис. 11. Острый вопрос чистоты лекарственных веществ

Для первых двух случаев на многих производствах разработана оптимизированная методология контроля качества. В третьем случае существует значительная проблема, заключающаяся в отсутствии учёта полиморфизма для лекарственного вещества. Полиморфизм заключается в том, что одни и те же комбинации атомов или функциональных групп образуют разные упаковки и, соответственно, кристаллические решётки. А они, в свою очередь, проявляют разные биологические свойства. Различные кристаллические упаковки органических веществ могут возникать в результате изменения условий кристаллизации, введения в жидкие или мягкие лекарственные формы вспомогательных веществ, при сушке и т.д. От указанных обстоятельств в конечном счете зависит стабильность и эффективность производимого лекарственного препарата. Поэтому лекарственные субстанции, полученные на разных заводах-изготовителях, а иногда даже в пределах одной серии на одном и том же за-

продукты как смесь соединений с разной стехиометрией;

- смесь изомеров основного продукта с заданной стехиометрией;
- смесь полиморфных модификаций и аморфной фазы (рис. 11).

воде, могут отличаться по фармакодинамическим и фармакокинетическим показателям.

Проблема усугубляется тем, что, как правило, в нормативной документации на выбранную лекарственную субстанцию практически не уделяется внимание возможному проявлению изоморфизма. Поэтому в ней не оговаривается необходимость соблюдения определённых условий кристаллизации вещества, обеспечивающих получение кристаллов с наиболее высокой терапевтической эффективностью. Однако интересным исключением в сложившейся ситуации является препарат «рокситромицин». Для него приведена информация о способности данного вещества к полиморфизму. Но при этом, к сожалению, не предлагается проведение испытаний по вопросу идентификации полиморфных форм и не описываются способы их получения.

Решение проблемы получения лекарств с высокой степенью чистоты по полиморфным модификациям может лежать в области двух задач:

- Фундаментальная исследовательская задача – изучение влияния упаковки молекул в кристаллической решётке на стабильность и эффективность биологически активного вещества. Для её выполнения нужны многолетние усилия специалистов по кристаллохимии органических веществ.

- Организационно-техническая задача – расширение аппаратурного оснащения лабораторий контроля каче-

ства при фармацевтических производствах. Для её выполнения требуются огромные капиталовложения на переоснащение лабораторий и обучение лаборантского персонала.

Таким образом, данная проблема имеет глобальный масштаб и поэтому может быть решена последовательно на уровне совместных усилий научно-исследовательских организаций и производств.

Легирование полупроводниковых халькогенидов или загрязнение, улучшающее качества вещества

Напоследок имеет смысл обратить внимание на тот случай, когда введение примеси в вещество может оказать положительное влияние на его свойства.

В нашей лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН реализуется

направление исследований, посвященное поиску новых неорганических материалов с уникальными электрофизическими и магнитными свойствами. Расскажем о недавнем исследовании в этой области (рис. 12).



Рис. 12. Схема получения нового материала

Смесь ртути, хрома и селена нагревались до 800 °С. В результате реакции образовывался селенодихромит ртути HgCr_2Se_4 в виде мелких кристаллов. Потом методом химических транспортных реакций из поликристаллов выращивали монокристаллы селенодихромита ртути. Далее промежуточный продукт подвергался легированию либо смесью селенида галлия и металлического галлия, либо селенидом галлия. Внедрение галлий-содержащих примесей проводили при помощи отжига. Впоследствии образовывались монокристаллы твердого раствора вышеуказанного селенодихромита с примесью галлия.

Далее изучали функциональные свойства конечных продуктов синтеза –

магнитные в лице температуры Кюри (T_C) и электрофизические в лице электропроводности (R_{300K}) – и определяли тип проводимости (n или p). Как можно судить по данным табл. 2, в результате опытов был зафиксирован значительный рост температуры фазового перехода – от 106 К до 225 К, т. е. температура Кюри отожжённого монокристалла превысила температуру фазового перехода нелегированных монокристаллов HgCr_2Se_4 более, чем в два раза. Повышение температуры Кюри сопровождалось резким ростом электропроводности (на 3–5 порядков) и изменением p -типа проводимости на n -тип. Следовательно, выбор подходящей примеси может значительно улучшить функциональные свойства изначального вещества.

Табл. 2. Результаты изучения свойств продуктов синтеза

№ образца	Масса, г				Свойства монокристаллов		
	HgCr ₂ Se ₄ кристалл	HgCr ₂ Se ₄ порошок	Ga ₂ Se ₅	Ga	T _c , К	R _{300К} , Ом	тип (n, p)
1	0,1027	–	0,01	0,001	220	3–5	n
2	0,1041	–	0,03	0,001	225	3–5	n
3	0,0905	–	0,005	0,001	225	3–5	n
4	0,0913	0,01	0,01	0,001	218	3–5	n
5	0,0932	0,01	0,03	0,001	208	3–5	n
6	0,1014	–	0,02	–	118	3·10 ²	p
7	0,1039	–	–	–	116	5·10 ²	p

На самом деле подобный результат – не редкость. Введение добавок к основному компоненту является довольно известным приёмом для управления свойствами вещества. Настройка свойств таким способом может соответствовать или экономическим интересам

(поскольку малое количество добавки реализуется за малую цену), или фундаментальным интересам (поскольку введение добавки в экспериментальном плане даётся химикам-синтетикам намного проще, чем удаление примесей).

Высокочистые вещества как раздел химии

Раньше химия высокочистых веществ была отдельной областью химии, по которой защищались диссертации. В 90-е годы академик Григорий Григорьевич Девярых (рис. 13) организовал выделение среди научных специальностей химии высокочистых веществ (код специальности 02.00.19). Это был один из множественных шагов в закреплении химии высокочистых веществ как отдельной отрасли химии. Немного ранее, в 1987 году, появился журнал «Высокочистые вещества». После на химическом факультете Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского была открыта специальность «Химическая технология материалов и изделий электронной техники» (первый набор из 25 студентов состоялся в 1990 году), которая служила для подготовки профессионалов в области химии высокочистых веществ.

В 1996 году издание журнала «Вы-



Рис. 13. Академик Г.Г. Девярых

сокочистые вещества» было прекращено, и примерно в то же время исследования по данной тематике начали переноситься в область неорганической химии. По данным библиотеки авторефератов и диссертаций по физико-математическим и химическим наукам, паспорт научной специальности 02.00.19 «Химия высокочистых веществ» был актуален до 2000 года включительно (при этом на тот год бы-

ло защищено несколько кандидатских и одна докторская диссертации по этой специальности). Отсутствие диссертаций по этой направленности за последние 23 года свидетельствует о том, что сейчас она расформирована. Поэтому научные школы, занимавшиеся вопросами данной ветви химии, неформально воспринимаются как научные школы, научные интересы которых

Если попытаться просуммировать то, как чистота включается в идею настройки свойств веществ и материалов, то можно заключить следующее. Вещество может быть однозначно представлено через комбинацию компонентного и примесного состава. Первое дает возможность, образно говоря, «грубой» настройки свойств через перебор компонентов и их сочетаний. Второе открывает возможность «тонкой» настройки свойств через повышение чистоты продукта синтеза или же введение конкретных примесей. Поэтому в глобальном масштабе мы как химики в ходе поисков новых веществ и материалов можем перейти от общеизвестной схематической зависимости «состав – свойство» к неоднозначной зависимости «компонентный состав – примесный состав – свойство». Также стоит отме-

включены в паспорта таких специальностей, как 02.00.01 «Неорганическая химия», 05.17.01 «Технология неорганических веществ», 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», 02.00.03 «Органическая химия», 05.17.04 «Технология органических веществ», 02.00.04 «Физическая химия» и 02.00.02 «Аналитическая химия».

тить, что наличие примесей в продукте синтеза может быть причиной различий между экспериментальной химией (химией высокочистых веществ) и химией «на бумаге», поскольку присутствие примесей и их влияние на результат не всегда поддается учёту до проведения эксперимента. Поэтому в современной химии (в области как неорганического, так и органического синтеза) стадии очистки веществ не менее важны, чем стадии синтеза.

Автор благодарит доцента химического факультета Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского к. х. н. Алексея Алексеевича Сибиркина за предоставленную информацию о состоянии химии высокочистых веществ как научной специальности.

Литература

1. Беда Н.П., Геллер Л.Н. Товароведение химических реактивов. Общая характеристика, классификация, маркировка, упаковка химических реактивов: учебно-методическое пособие для студентов. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного медицинского университета, 2011. – 11 с.
2. Вертинский А.А. Современные методы очистки сточных вод: особенности применения и проблематика. // Инновации и инвестиции, 2019, № 1, с. 175–182.
3. Маянов Е., Пархоменко Ю., Наумов А. Краеугольный кремний: промышленное полупроводниковое материаловедение в России. // Электроника: наука, технология, бизнес, 2017, № 4 (164), с. 98–104.
4. Насыров Р.Ш. Кварц и кремний для наукоемких производств. // Минералы: строение, свойства, методы исследования: материалы II Всероссийской молодежной научной конференции 23–26 марта. – Миасс, 2010, с. 256–259.
5. Григорьев А.В., Беллер Р.В. Перспективы развития производства высокочистого кремния в Российской Федерации. // Вестник сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева, 2009, № 1–2 (22), с. 152–157.

6. Критская Т.В., Шварцман Л.Я., Немчинова Н.В. Промышленные методы получения и особенности свойств кремния для фотовольтаики. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2014, № 4 (9), с. 41–49.

7. Достанко А.П., Василевич В.П., Кайдов О.Л. Тенденции и перспективы развития технологии производства поликристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей. // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, 2005, № 1, с. 73–80.

8. Беляев А.И., Вольфсон Г.Е., Лазарев Г.И., Фирсанова Л.А. Получение чистого алюминия. – М.: Металлургия, 1967. – 259 с.

9. Мухачев А.П., Нефедов В.Г., Харитонов Е.А., Микита К. Получения циркония для атомной энергетики методом электролиза расплавленных солей. // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019: материалы международной научно-технической конференции. – Минск: Изд-во БГТУ, 2019, с. 205–208.

10. Русаков И.Ю., Софронов В.Л., Макаеев Ю.Н. Очистка циркония от гафния из фторидных расплавов с щелочными металлами. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2018, т. 329, № 9, с. 125–133.

11. Гильдеева Г.Н. Полиморфизм: влияние на качество лекарственных средств и актуальные методы анализа. // Качественная клиническая практика, 2017, № 1, с. 56–60.

12. Финкельштейн Д.Н. Чистое вещество. – М.: Наука, 1965. – 168 с.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Ботулотоксин

Ботулотоксин – невероятно нейротоксичное вещество белковой природы, синтезируемое клостридиями рода *botulinum*. При его попадании в пищеварительную систему человека и некоторых других животных он вызывает ботулизм – тяжелейшую интоксикацию, почти неизбежно приводящую к параличу дыхательной мускулатуры, гибели тканей, в первую очередь нервной, и, как следствие, смерти. Ботулотоксин не подвергается разрушению под воздействием ферментов-протеиназ благодаря своей сложной третичной структуре при молярной массе 150000 г/моль.

В XX веке при подготовке к химической и бактериологической войне разрабатывались методы производства токсина ботулизма для военных и диверсионных целей, а в США и во время Второй мировой войны это вещество рассматривалось в качестве кандидата на становление перспективным биологическим оружием.

Однако ботулотоксин, несмотря на всю его опасность, очень широко и успешно применяется в медицине. Вот некоторые примеры: лечение спазмов путём ингибирования синапсов, активирующих мышечные сокращения; лечение гиперактивности поперечнополосатой мускулатуры и мышц сфинктеров; лечение гиперфункции экзокринных желёз; разглаживание мимических морщин; купирование мигреней. Благодаря биоинженерии стало возможным редактирование структуры и состава молекулы ботулотоксина, что делает её специфичным «доставщиком» лекарств в синапсы. Это полезно, например, при миастении.

Если учесть это, ботулотоксин уже не кажется таким вредным или бесполезным. Это уникальная молекула со свойствами, способными ещё долго удивлять биохимиков и физиологов по всему миру. Если обратить её свойства на пользу человечества, она может спасти множество жизней, существенно облегчить проведение сложных биологических манипуляций.

Егор Ц.



Эксперимент



Оксанок Валерия Валентиновна

Ученица 11 класса Многопрофильного лицея-интерната ФГБОУ ВО «ДонГУ» (г. Донецк)

Как заставить волосы светиться?

С чем только не экспериментируют химики! Буквально со всем, что подворачивается под руку. Например, с волосами ☺. Химическая завивка и окраска волос давно известны и активно практикуются, удивить ими невозможно. Но вот новая идея: светящиеся волосы. Химик поставил задачу и делает первые шаги в этом направлении...

Профессия парикмахера с каждым десятилетием всё более напоминает творческую работу, которая прогрессирует, наполняясь различными новшествами: как в стрижках и укладках, так и в окрашивании волос. Появляются разнообразные краски, способные менять цвет под физическими воздействиями. Мы хотим предложить способ химической модификации человеческого волоса, который приводил бы к свечению под действием ультразвука.

Волосы состоят из кератина, воды, липидов, меланина, причём кератин составляет 78 %. Кератин – это длинные цепи аминокислот, которые в свою очередь состоят из атомов химических элементов: углерода, кислорода, азота, водорода и серы (рис. 1). Кератин обуславливает прочность и упругость волосяного стержня.

Во вторичной структуре кератина в основном присутствуют такие виды связи, как водородная, ионная и дисульфидная (рис. 2).

Водородные связи – самые слабые, они разрушаются водой и изменением температуры. Они образуются благодаря взаимному притяжению атомов водорода, связанных с сильно электроотрицательными атомами (O, N), и электроотрицательных атомов, расположенных на соседних полипептидных цепях.

Более прочные – ионные связи, которые возникают между расположенными друг напротив друга положительно и отрицательно заряженными свободными карбоксильными и аминоксильными группами аминокислотных остатков, входящих в состав полипептидных цепей. Ионные связи разрушаются растворами сильных кислот и щелочей.

Дисульфидные связи S-S – наиболее прочные. Они возникают между серосодержащими аминокислотами, расположенными на соседних полипептидных цепях. Этих связей в составе волоса очень мало, но они наиболее стойкие и не разрушаются водой. Они скрепляют между собой белковые волокна и определяют форму волоса.

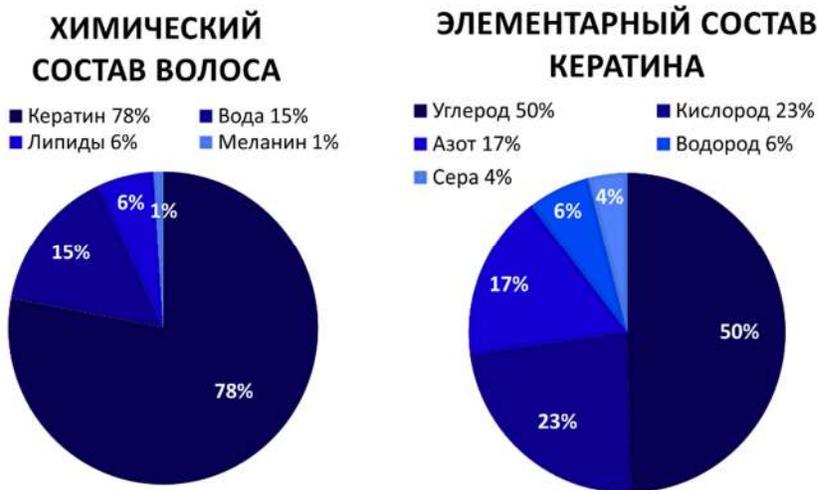


Рис. 1. Состав волос

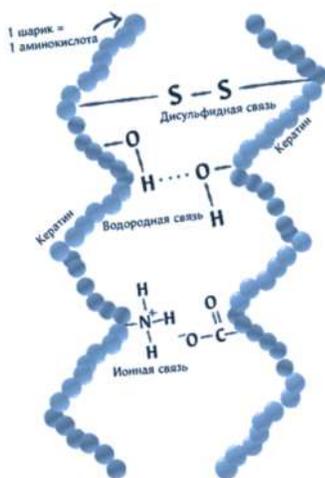


Рис. 2. Виды связи в структуре кератина

Содержание серы в кератине обусловлено наличием цистина. Эта аминокислота, содержащая дисульфидную связь, соединяет две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью. Цистин – более устойчивая форма аминокислоты цистеина. Цистин легко окисляется с образованием цистина. Дисульфидная связь в цистине восстанавливается с образованием цистеина (рис. 3).

При обесцвечивании волос пероксидом водорода происходит разрушение пигмента меланина. В представленном (рис. 4) фрагменте меланина в результате действия на него окислителем водород из гидроксильной группы отщепляется вместе с водородом, связанным

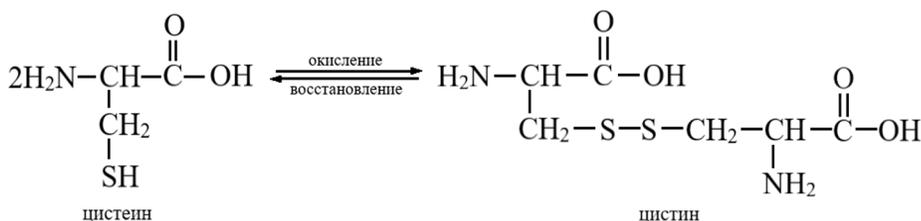


Рис. 3. Реакция образования цистина

с углеродом, к которому в свою очередь присоединён кислород из гидроксо-группы. Оставшийся кислород затем образует двойные связи с углеродом.

Также при действии H_2O_2 расщепляется примерно 1/3 всех дисульфидных связей кератина с образованием сульффиновой кислоты и цистеина (рис. 5).

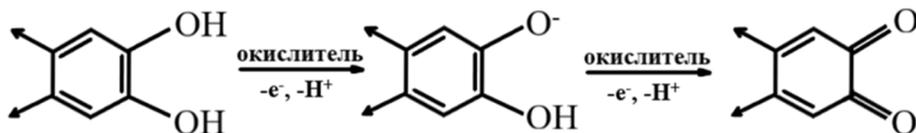


Рис. 4. Действие окислителей на меланины

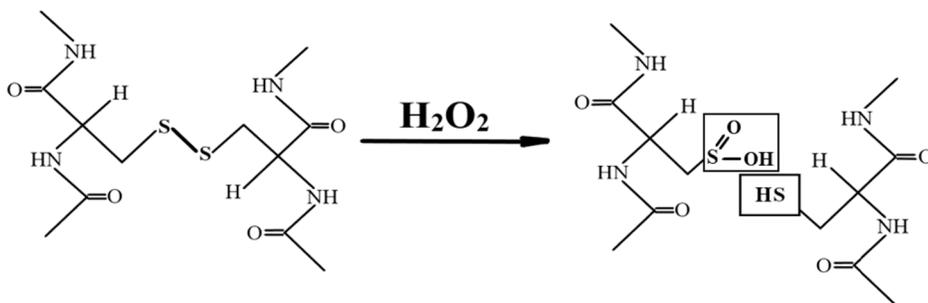


Рис. 5. Действие пероксида водорода на цистин

Многочисленным веществам с кристаллической структурой в результате механической обработки присуща триболюминесценция¹. Примеры таких веществ – кварц, колхицин, сульфид цинка с добавкой сульфида марганца, сахара роза.

Излучение в этих случаях объясняется электрическими разрядами, возникающими при разрушении кристаллов (рис. 6). Так, при давлении на кристалл сахара положительные и отрицательные заряды накапливаются, в итоге электроны ионизируют молекулы азота в воздухе. Большая часть излучения азота лежит в ультрафиолетовой области, невидимой для нашего глаза. Только небольшая доля испускаемого излучения приходится на видимый диапазон.

Метилсалицилат усиливает свечение поскольку флуоресцирует, т. е. по-

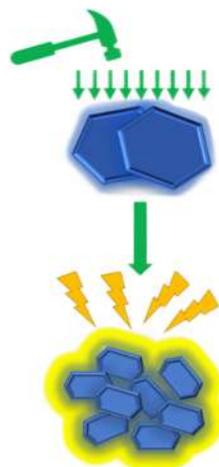


Рис. 6. Механизм триболюминесценции
глощает ультрафиолетовый свет и повторно излучает в видимом спектре.

¹ Триболюминесценция – люминесценция, возникающая при разрушении кристаллов.



На рис. 7 представлена схема флуоресценции с обозначениями. Стимулирующий свет возбуждает электрон, энергия повышается до нестабильного уровня. Эта нестабильность неблагоприятна, поэтому электрон быстро теряет энергию в процессе безызлучательных переходов, а затем возвращается в стабильное состояние, высвобождая избыточную энергию в виде излучения.

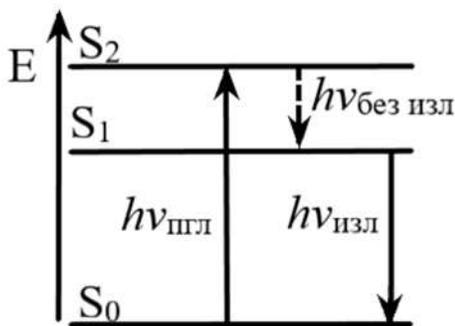


Рис. 7. Механизм флуоресценции. E – энергия электронов; S_0 – основное состояние атома; S_2 – возбуждённое состояние атома; S_1 – первое (самое низкое по энергии) возбуждённое состояние атома, при переходе из него в основное состояние высвобождается энергия в виде излучаемого света $h\nu_{изл}$; $h\nu_{пгл}$ – стимулирующий (поглощаемый) свет; $h\nu_{без\ изл}$ – потеря энергии за счёт взаимостолкновений без излучения

Сонотрибололюминесценция (рис. 8) сопровождается деструкцией микрочастиц кристаллов в результате их столкновений при движении с высокими скоростями (до сотен м/с), вызванном воздействием кавитационных ударных волн. Резорцин, сахароза и подобные им органические кристаллы деформируются с интенсивным образованием трещин.

При использовании ультразвука частотой 20 кГц в жидких суспензиях сахара и других органических кристаллов возникает трибололюминесценция до 1000 раз более интенсивная, чем при измельчении. Это говорит о том, что

сахар может светиться под действием акустических колебаний.



Рис. 8. Сонотрибололюминесценция сахара (<https://physicsworld.com/wp-content/uploads/2006/11/Crystal.jpg>)

Для проведения химической модификации волос использовалась собственная методика, которая включала в себя три стадии: обработку волос основной смесью, прекращение действия состава путём промывания волос водой и проверку свечения.

На основе анализа литературных данных мы определили состав смеси. Необходимыми веществами оказались 6 %-ный раствор пероксида водорода (для обесцвечивания меланина и разрушения дисульфидных связей), сахароза (как вещество, способное светиться под действием ультразвука), метилсалицилат (для усиления свечения) и вода, которой смывается основная смесь с поверхности волоса.

Для проведения эксперимента в заранее приготовленную смесь помещали образец человеческого волоса и оставляли на 1 час. По прошествии времени волос следовало аккуратно достать и просушить струей холодного воздуха. В результате прядь получила возможность светиться под действием ультразвука в 20 кГц в тёмной комнате (рис. 9).



Рис. 9. Проведение эксперимента

Благодаря ультразвуковому свечению, дизайнеры и модельеры смогут создавать уникальные эффекты на волосах, добавляя им блеск и сияние, а также придавая новые формы и текстуры.

Это позволит расширить возможности выражения индивидуальности и создания неповторимых образов, что, несомненно, привлечёт внимание молодежи и станет новым трендом.

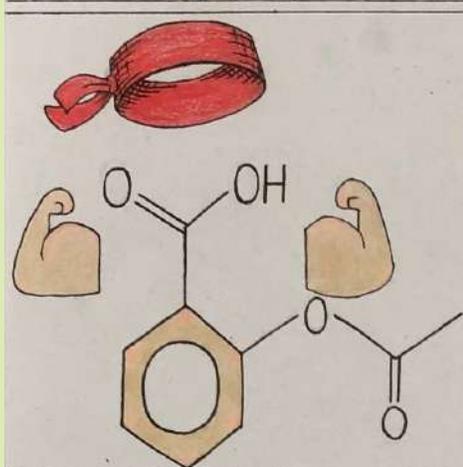
Литература

1. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека. Т. 1. – М.: Мир, 1993, с. 39.
2. Кольман Я. Рём К.-Г. Наглядная биохимия. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 509 с.
3. Филиппович Ю.Б. Основы биохимии. – М.: Агар, 1999. – 512 с.
4. ПикOVER К. Великая физика. От Большого взрыва до Квантового воскрешения. 250 основных вех в истории физики. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015, с. 80.
5. Robbins C.R. Chemical and physical behavior of human hair. – NY, 2013, p. 171–189.
6. Cartwright J. Sound science behind glowing sugar. // Physicsworld. Structure and Dynamics, 2006. – <https://physicsworld.com/a/sound-science-behind-glowing-sugar/>.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп



АСПИРИН

И Я ТОЖЕ ПОМОГУ,
НЕ ДАМ ТЕБЕ ПОПАСТЬ В
БЕДУ.

ГОЛОВНАЯ БОЛЬ, ЗУБНАЯ,
ЛИХОРАДКА ВДРУГ КАКАЯ,
ПРОСТО ЧТО-ТО ЗАБОЛЕЛО —
ПРИНИМАЙ МЕНЯ ТЫ
СМЕЛО!

Татьяна Б.

**Афанаскина Арина Дмитриевна**

Ученица 6 класса, ЦДНИТТ «Квант» (г. Новомосковск Тульской обл.). Победитель научной конференции школьников «Новые горизонты, посвящённой дню российской науки»; победитель IV Всероссийского образовательного флешмоба «Химичим дома вместе»; дипломант XXIII Колмогоровских чтений

Дорохин Сергей Васильевич

Преподаватель химии ЦДНИТТ «Квант», г. Новомосковск, Тульская область



Испанцы оказались ни при чём

Как очистить металлическое изделие? Не расстраивайтесь, если у вас нет под рукой шлифовальной пасты, а все магазины закрыты. Изготовьте пасту самостоятельно по предлагаемому рецепту! Можно даже несколько разных.

На самом первом занятии по химии в «Кванте» я увидела опыт «вулканчик», и мне стало интересно: куда потом денется получившийся объёмистый зелёный порошок – оксид хрома (III). Стало обидно, если его отправят в мусор. И я задалась вопросом: «Можно ли получившийся оксид хрома (III) использовать в других целях?».



Опыт «вулканчик»

От взрослых я услышала про некую пасту Гойя. Это же словосочетание попало на глаза и при поверхностном изучении ресурсов Интернета. Кто такой этот загадочный Гойя, именем которого названа паста? Или кто это такая? Нам известен сыр «Гойя», но Cr_2O_3 вряд ли может иметь к нему какое-то отношение. Известен зарубежный гитарист Франсис Гойя, но Cr_2O_3 вряд ли способствует умению виртуозно играть на гитаре. Наконец, все знают знаменитого художника Франсиско Гойю; знают также, что прославился он своими офортами, но «l'eau-forte» переводится с французского как «азотная кислота» (устаревшее, буквально «крепкая вода») – то есть Cr_2O_3 и тут не у дел оказался.

Все вопросы развеяло более глубокое изучение информационных ресур-

сов: название пасты – не в честь Гойи, а в честь ГОИ – Государственного оптического института имени С.И. Вавилова. Пасты ГОИ – шлифовальные и полировальные пасты, изготовляемые на основе оксида хрома (III). Cr_2O_3 – это твёрдый тугоплавкий порошок зелёного цвета. Температура его плавления 2435°C , температура кипения около 4000°C . Он не растворяется в воде. Cr_2O_3 является основным пигментом для зелёной краски. Ещё он – важный компонент для огнеупоров и термитных смесей, катализатор органических реакций. По твёрдости близок к корунду (оксиду алюминия), поэтому его вводят в состав полирующих средств.

Пасты ГОИ используются для шлифовки и полировки стали, сплавов цветных металлов, пластика и полимеров, оптических стёкол, керамики и т.п. Они были разработаны в 1931–1933 годах советскими учеными, сотрудниками

названного института. Изначально паста разрабатывалась для шлифовки стекол и линз. На сегодняшний день ею пользуются ювелиры для обработки драгоценных металлов, автомеханики для полировки автомобильных стекол и т.п. Паста защищает поверхность от воздействий внешней среды, восстанавливает повреждения и улучшает отражающие свойства [1]. Приготовить такую пасту самостоятельно оказалось совсем сложно.



Паста ГОИ

Этапы изготовления пасты ГОИ

Для изготовления пасты ГОИ нам нужны: парафин, стеарин, смесь высших жирных кислот и Cr_2O_3 [2].

Полученный в результате опыта «вулканчик» оксид хрома (III) нуждается в очистке, поскольку содержит примесь неразложившегося дихромата аммония. Порцию оксида хрома мы поместили на бумажный фильтр, вставили его в воронку и лили на оксид воду до полного вымывания дихромата аммония. Промытый Cr_2O_3 отправили на просушку.

Далее необходимо получить жир-

ные кислоты путём выделения их из мыла. Пять чайных ложек мыльной стружки растворили в горячей воде и добавили несколько капель метилового оранжевого. В горячий раствор мыла очень осторожно влили соляную кислоту до розовой окраски индикатора. Происходит реакция, в результате которой на поверхность мыльного раствора всплывают жирные кислоты. Дали раствору остыть, кислоты собрали с его поверхности, промыли большим количеством воды и тоже отправили сушиться.



Выделение жирных кислот из мыла



Затем мы приступили собственно к изготовлению пасты. На весах отмерили 10 г стеарина, 3 г жирных кислот и 2 г высушенного и растёртого в ступке Cr_2O_3 . Стеарин нагрели в металлической ёмкости до полного расплавления, добавили к нему жирные кислоты, после их расплавления тщательно перемешали смесь. Оксид хрома с соблюдением всех предосторожностей добавляли к смеси небольшими порциями, при тщательном перемешивании, до однородного состояния. Полученную смесь вылили в заранее подготовленную форму, дали застыть.



Подготовленное сырьё



Этапы приготовления пасты

Аналогичным образом приготовили пасту другого состава, заменив стеарин на парафин, с тем же соотношением ингредиентов. Паста с парафином получилась более мягкой, более светлой и застывала при более низкой температуре, чем паста со стеарином.

Оксид хрома (III) относится к веществам третьего класса опасности, он может вызывать аллергию, поэтому для приготовления следующей пасты оксид хрома мы заменили на оксид алюминия. Взяли 10 г стеарина, 3 г жирных кислот, 2 г оксида алюминия. Пасту приготовили по методике, описанной выше. Получилась жирная на ощупь субстанция бежевого цвета, внешне похожая на мыло.

Однако оксид алюминия тоже относится к третьему классу опасности, поэтому в следующей пасте при тех же количествах прочих ингредиентов оксид алюминия мы заменили оксидом железа (III), который относится к четвёртому

классу опасности. Полученная паста также оказалась жирной на ощупь, внешне похожей на шоколад, и очень хрупкой.



Паста ГОИ готова!

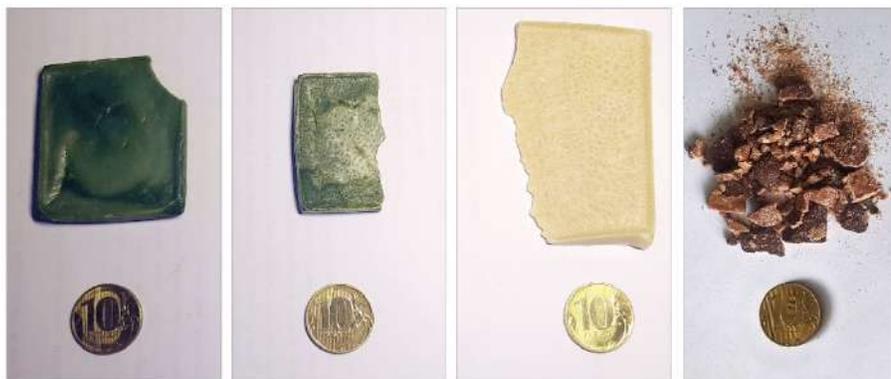
Исследование полирующей способности полученных паст

Мы взяли четыре десятирублёвые монеты 2011 года, для их очистки приготовили полученные нами пасты и шерстяную тряпочку. Одну монету (с соблюдением всех мер безопасности) чистили пастой на основе оксида хрома (III) со стеарином, другую пастой с парафином, третью с пастой с оксидом алюминия, четвёртую с оксидом железа (III).

Наносим на тряпочку каждую исследуемую пасту и каждую монету чистим круговыми движениями в течении 20 минут. Монета, которую чистили пастой с оксидом алюминия, очистилась лучше, до яркого блеска. Пасты с оксидом хрома (III) показали второй по яркости результат. Хуже всего очистилась монета пастой с оксидом железа (III).



Исследование полирующей способности паст



Результаты эксперимента по исследованию полирующей способности паст (слева направо: паста на основе Cr_2O_3 со стеарином; с парафином; паста на основе Al_2O_3 ; паста на основе Fe_2O_3)

Чтобы объяснить полученные результаты, пришлось обратиться к справочникам [3]. Эффективность шлифовальной пасты зависит от твёрдости входящего в неё абразива. Твёрдость оксида алюминия по шкале Мооса со-

ставляет 9 баллов, твёрдость оксида хрома (III) 8,5 балла, а твёрдость Fe_2O_3 – только 6,8 балла. Именно по этой причине полученная нами паста с оксидом алюминия более эффективна.

В процессе работы мы освоили ряд операций, позволяющих самостоятельно

изготавливать шлифовальные пасты в домашних условиях для бытовых нужд, и



выяснили, что паста с оксидом алюминия обладает наиболее выраженной полирующей способностью. Результаты

могут быть использованы в качестве дополнительного материала на уроках химии, физики и технологии.

Литература

1. Паста ГОИ. // Википедия. Свободная энциклопедия. – https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B0_%D0%93%D0%9E%D0%98

2. Как сделать пасту ГОИ в домашних условиях. // HARD & SOFT & NEWS. – <https://alexfsf.ru/index.php?topic=15498.0>.

3. Химическая энциклопедия. // ХиМиК. – <https://xumuk.ru/encyklopedia/>.

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Калейдоскоп

Предельные углеводороды

Интересные ребята – углерод и водород,
Если встретятся в природе, будет углеводород.
Это дело не так просто как вам кажется сперва,
Много лет прошло с тех пор, с их образования.
И процесс этот не быстрый как бы нам хотелось,
И разведать залежи людям не терпелось.
Эти наши вещества копятя небыстро,
Чтобы поскорее попасть к нам в канистру.

По традиции обычной любят один класс
Парафинами зовется этот тип сейчас.
Они входят в состав нефти и конечно газа,
Это наша сырьевая база.

И алканами зовутся эти вещества,
Разного характера они и существа.
Младшие гомологи как обычно газы,
Ну а старшие ребята погустее сразу.

Я метан – бесцветный газ, запах не имею
При сгорании в тот же час сразу я сиңею.

А гомологи мои – тоже парафины
Образуют они важные для всех нас бензины.

Мы хлорироваться любим под воздействием света,
Радикалы образуются и в процессе этом.
Механизм ведь очень сложен, но давно изучен,
Человек этому действию ведь давно обучен.

Окисляться мы не любим веществами разными,
Но горим прекрасно мы на электростанциях.

В качестве мы топлива широко используем
Ну а также в синтезах мимо не обходимся.

Хоть их залежи огромны на планете нашей всей,
Их значение огромно для всего на всей Земле
И несметные богатства все несут в себе
Жизни без них не было бы тут у нас нигде.

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

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)

Реквизиты

000 «Азбука – 2000»
ИНН 7726276058/КПП 772601001
БИК 044525225
Расч. счёт – 40702810338330102512
Корр. счёт – 3010181040000000225
Московский банк ПАО «Сбербанк России»

Теперь вы можете читать журнал со своего планшета!



Набор в СУНЦ МГУ

Экзамены по каким предметам нужно сдавать во 2-м туре?

- двухгодичное фундаментальное физико-математическое отделение: математика, физика и информатика;
- двухгодичное компьютерно-информационное отделение: математика, информатика и физика;
- двухгодичное прикладное физико-математическое отделение: прикладная математика, физика и математика;
- двухгодичное химическое отделение: химия, математика и физика;
- двухгодичное биологическое отделение: биология, математика, химия и физика;
- одногодичное физико-математическое отделение: математика, физика и информатика.

Школьники, успешно прошедшие 2-й тур вступительных испытаний и получившие положительные заключения воспитательского отдела, психолога и врача СУНЦ МГУ, рекомендуются к зачислению.

Подробную информацию о СУНЦ МГУ можно найти на сайте internat.msu.ru, информацию о порядке приема, программы экзаменов, материалы экзаменов прошлых лет – в разделе «Поступающим» <http://internat.msu.ru/for-abiturients/>.

Задать вопрос в Отдел нового приема СУНЦ МГУ можно:

- в разделе «Обратная связь» Личного кабинета на сайте internat.msu.ru, где также можно ознакомиться с ответами на часто задаваемые вопросы,
- по телефону [+7 \(926\) 046-80-06](tel:+7(926)046-80-06),
- по электронной почте: priem@internat.msu.ru.

В следующем номере:

- ✦ Как сделать дым на пожарах менее ядовитым? Часть 2. Что у нас получилось. *Магкушоев А.С., Сорокин С.А.*
- ✦ Шлифовальные пасты: получаем и изучаем свойства. *Афанаскина А.Д.*
- ✦ «Ржавые» яблоки: мифы и реальность. *Заринов А.А.*

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 однократно или на постоянной основе. В последнем случае спонсор входит в Спонсорский совет журнала. Имена спонсоров текущего 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

ISSN 2221-2353



АЗБУКА

Полиграфическая компания

Тел: (985) 768-25-48,

(495) 787-24-95

www.azbukaprint.ru



www.internat.msu.ru