

электронный журнал

ХИМИЯ

№ 5 (2008)

И

ХИМИКИ



О химии и не только

Химические колебания.	3
Термоиндикаторы и их применение	19
Ну и запах!	65
Химики рассказывают	71
Микроскопические пресноводные животные - бделлоидные коловратки (bdelloid rotifer) - все время заимствуют гены от бактерий, грибов и растений.	76
Семипалатинск: историю необходимо помнить.	78
Самый мощный взрыв за историю человечества	81
Самая мощная рельсовая пушка бросила снаряд на штурм рекорда	84
Рабочее место химика (фотографии)	88
<i>Лабораторное оборудование</i>	

ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сера	93
Реактивы для проявления хроматограмм	139
Качественный анализ поверхностно-активных веществ	169
Токсикологическая характеристика окиси углерода	171
Натрий из выпускных клапанов	180

ЮНЫМ ХИМИКАМ

Химические опыты для начинающих Ч.3. [окончание, начало в №3, 4 (2008)]	182
Задачи украинской студенческой олимпиады (2002 г.)	207
Химические фотографии	213

Химия или Жизнь (дискуссии)

Почему плачут иконы?	218
Страшная защита триклозана	222
Ерунда	224

ЮМОР

Разное	235
Веселые картинки	243

Литпортал

Голгофа геолога Попугаевой	245
Обращение к читателям	263

Приложение (отдельным файлом)

Применение эфирных масел	264
--------------------------	-----

адрес для переписки: chemistryandchemists@gmail.com
домашняя страница: <http://chemistryandchemists.narod.ru/>

О химии и не только

Химические колебания.

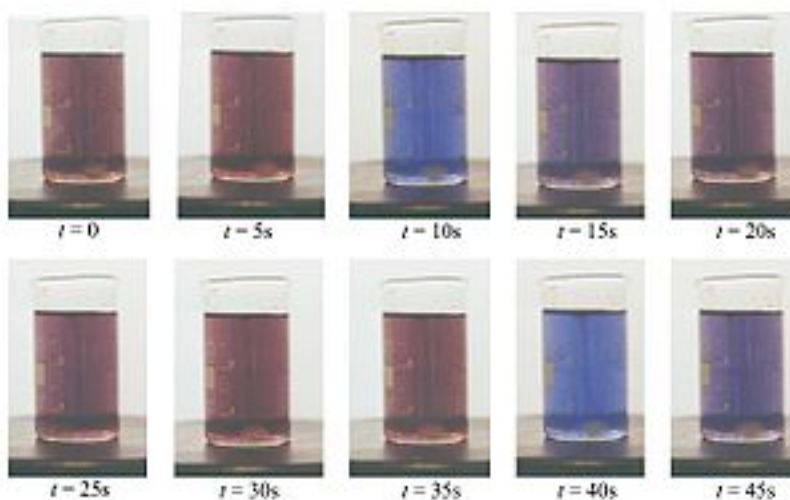
Реакция Белоусова — Жаботинского.

Борис Павлович Белоусов проводил исследования цикла Кребса, пытаясь найти его неорганический аналог. В результате одного из экспериментов в 1951 году, а именно окисления лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора — ионов церия Ce^{+3} , он обнаружил автоколебания. Течение реакции менялось со временем, что проявлялось периодическим изменением цвета раствора от бесцветного (Ce^{+3}) к жёлтому (Ce^{+4}) и обратно. Эффект ещё более заметен в присутствии индикатора pH ферроина.

Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и, в частности, выяснил, что период колебаний существенно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры.

Реакция к тому же оказалась удобной для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находился в пределах 10–100 с.

Сообщение Белоусова об открытии было встречено в отечественных научных кругах скептически, поскольку считалось, что автоколебания в химических системах невозможны. Статью Белоусова дважды отклоняли в редакциях отечественных журналов, поэтому опубликовать результаты исследований колебательной реакции он смог только в сокращенном виде спустя 8 лет (1958 г) в малоизвестном «Сборнике



Изменение цвета реакционной смеси в реакции Белоусова — Жаботинского с ферроином



Борис Павлович Белоусов.
Фото 30-х годов.

рефератов по радиационной медицине», выходявшем небольшим тиражом. Впоследствии эта статья стала одной из самых цитируемых в данной области.

Сейчас представляется, что основной причиной неприятия химиками этого феномена послужило широко распространенное мнение о том, что вдали от положения равновесия концентрационные колебания запрещены вторым законом термодинамики.

В то время как химики, к которым присоединились и биохимики, дружно отвергали химические колебания, последние продолжали привлекать внимание математиков и физиков, интересовавшихся биологией.

В 1952 г. появилась статья английского ученого А.М.Тьюринга «Химические основы морфогенеза», в которой он сообщал, что сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, области высоких и низких концентраций которых чередуются. Тьюринг поставил перед собой сугубо теоретическую задачу: могут ли в реакторе в условиях химической реакции образовываться устойчивые конфигурации промежуточных продуктов? И дал положительный ответ, создав определенную математическую модель процесса. Должного значения этой работе тогда не придали, тем более что ни сам Тьюринг, ни его коллеги не могли знать о работе Белоусова и его тщетных попытках ее опубликовать.

В 1955 г. бельгийский физик и физикохимик, автор теории термодинамики необратимых процессов, И.Р. Пригожин показал, что в открытой системе около стационарного состояния, достаточно удаленного от химического равновесия, возможны химические колебания. Именно он обратил внимание западной научной общественности на работы советских ученых. В результате некоторые колебательные гетерогенные химические реакции, открытые еще в конце XIX в., получили широкое признание. Именно их стали рассматривать как аналоги ряда периодических процессов, например «биологических часов».

Исследователям стало ясно, что второй закон термодинамики не нарушается в живых системах и не мешает их сложному поведению и эволюции. Но для существования жизни или любой ее физической или химической модели необходимо,

чтобы система достаточно долго находилась вдали от термодинамического равновесия. И гомогенные химические системы могли стать удобной моделью для изучения таких процессов.

Но работы Белоусова были бы просто обречены на забвение, если бы не счастливая случайность. В 1958 г. в Институте химической физики АН СССР проходил семинар. Докладчик, молодой биофизик Симон Эльевич Шноль, рассказывая о биоритмах, развивал свою гипотезу, что биологическими часами управляют химические реакции. Для подтверждения этого нужны были реальные примеры химических колебаний, и докладчик обратился к аудитории с вопросом, не может ли кто-нибудь их указать. Таких примеров никто не привел, более того, были высказаны некоторые соображения о принципиальной невозможности концентрационных колебаний в химических реакциях. Вопрос разрешился неожиданным образом. Уже после закрытия семинара, когда почти все участники разошлись, к докладчику подошел молодой аспирант и сообщил, что химические колебания изучал его дядя пять-шесть лет назад. Выяснилось, что Шноль давно искал этого человека. Дядей, а точнее двоюродным дедом аспиранта Бориса Смирнова был Борис Павлович Белоусов.

Когда профессор Шноль получил «рецепт» колебательной реакции у Белоусова и предложил ему сотрудничество, от которого тот категорически отказался, хотя выражал удовлетворение тем, что его работа продолжена.

В 1961 г. академик И.Е. Тамм, крупнейший физик-теоретик, решил «проинспектировать» состояние дел на недавно созданной кафедре биофизики физического факультета МГУ. Шноль продемонстрировал ему реакцию Белоусова. Вот как рассказывает об этом сам Шноль: «Игорь Евгеньевич увидел и надолго остановился, наслаждался. Потом сказал: “Ну, знаете что, братцы, имея такую реакцию, можете не волноваться: на много лет хватит загадок и работы”. Слова Игоря Евгеньевича подействовали на многих. Реакцией решил заняться Толя Жаботинский из первого нашего выпуска, потомственный, как он сам про себя говорил, физик».

Шноль поддержал молодого ученого и предложил аспиранту А.М.Жаботинскому начать исследования механизма реакции Белоусова, которыми тот с энтузиазмом и занялся. «Замечательной особенностью работ Жаботинского и образовавшейся вокруг него группы сотрудников, – вспоминает Шноль, – было сочетание химического эксперимента, методов физической регистрации и построение математических моделей. В этих моделях – системах дифференциальных уравнений – кинетические константы подставлялись из экспериментальных данных. После этого можно было

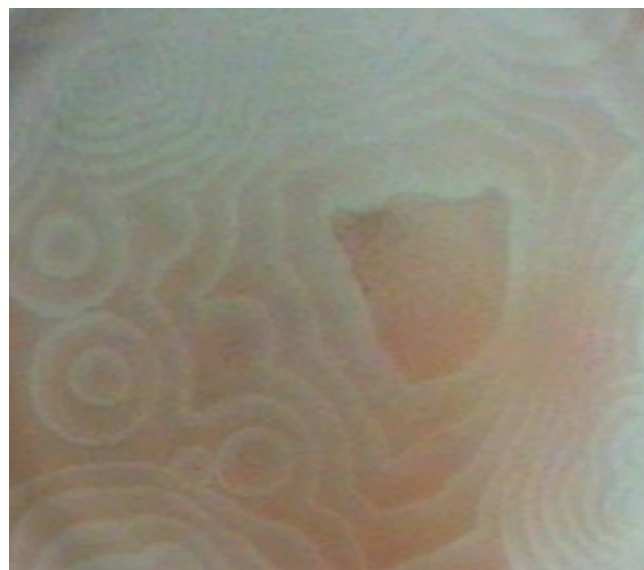
сравнивать экспериментальные записи колебаний с кривыми, которые получались при компьютерном моделировании».

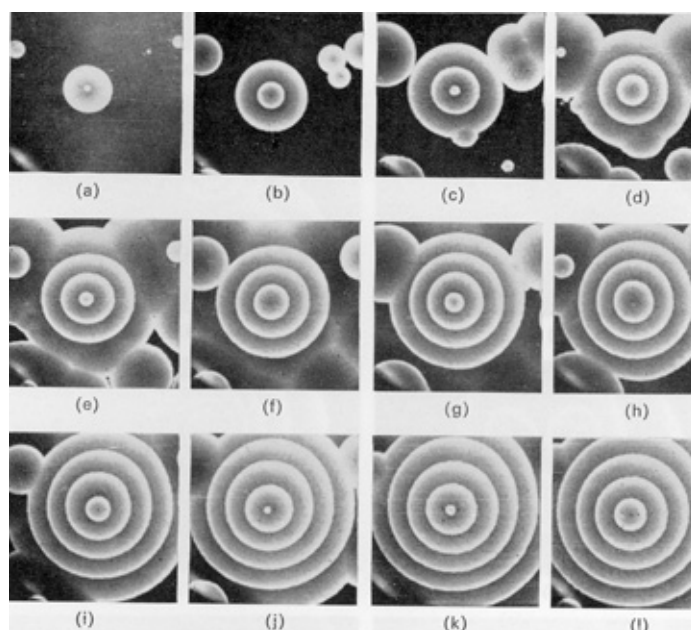
Группа Жаботинского провела подробные исследования реакции, включая её различные варианты. Жаботинский предложил первый механизм реакции и простую математическую модель, которая была способна демонстрировать колебательное поведение. Основные результаты были изложены в книге Жаботинского «Концентрационные колебания».

В дальнейшем механизм был расширен и уточнён, экспериментально наблюдаемые динамические режимы, включая хаотические, были теоретически рассчитаны и показано их соответствие эксперименту. Полный список элементарных стадий реакции очень сложен и составляет почти сотню реакций с десятками веществ и интермедиатов. До сих пор подробный механизм неизвестен, особенно константы скоростей реакций.

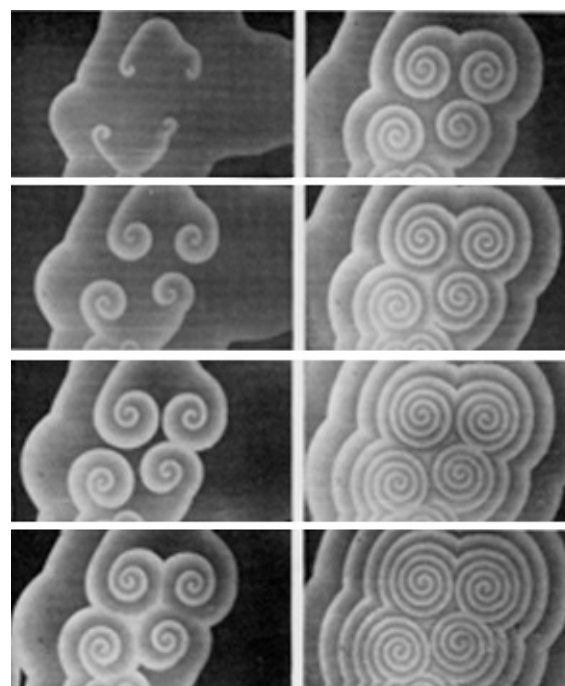
В 1969 году Жаботинский с коллегами обнаружили, что если реагирующую смесь разместить тонким плоским слоем, в нём возникают волны изменения концентрации, которые видны невооружённым глазом в присутствии индикаторов.

Быстрое и успешное изучение реакции Белоусова–Жаботинского сработало в науке как спусковой крючок: сразу вспомнили, что и раньше были известны процессы подобного рода. Однако ценность реакции Белоусова, по мнению профессора Б.В. Вольтера, кстати, впервые отметившего значимость колебательных реакций и в промышленных химико-технологических процессах, состояла вовсе «не в приоритете, а в простоте и наглядности эксперимента, наконец, в результатах, полученных с помощью этого интересного превращения А.М. Жаботинским, А.Н. Заикиным,





Образования concentрических волн в системе Белоусова–Жаботинского



Образование спиральных волн после гидродинамического разрыва concentрической волны

Е.Е. Сельковым и др.». Если же обратиться к прошлому, то первые описания колебаний в концентрационных системах относятся к XIX в.

Реакция Белоусова — Жаботинского стала одной из самых известных в науке химических реакций, её исследованиями занимаются множество учёных и групп различных научных дисциплин и направлений во всём мире: математике, химии, физике, биологии. Обнаружены ее многочисленные аналоги в разных химических системах (см., например, твердофазный аналог — самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Опубликовано тысячи статей и книг, защищено

множество кандидатских и докторских диссертаций. Открытие реакции фактически дало толчок к развитию таких разделов современной науки, как синергетика, теория динамических систем и детерминированного хаоса.

Сейчас известно довольно много реакций типа Белоусова — Жаботинского. Собственно под этим названием объединяется целый класс родственных химических систем, близких по механизму, но различающихся используемыми катализаторами (Ce^{3+} , Mn^{2+} и комплексы Fe^{2+} , Ru^{2+}), органическими восстановителями (малоновая кислота, броммалоновая кислота, лимонная кислота, яблочная кислота и др.) и окислителями (броматы, иодаты и др.). При определенных условиях эти системы могут демонстрировать очень сложные формы поведения от регулярных периодических до хаотических колебаний и являются важным объектом исследования универсальных закономерностей нелинейных систем. В частности, именно в реакции Белоусова — Жаботинского наблюдался первый экспериментальный странный аттрактор в химических системах и была осуществлена экспериментальная проверка его теоретически предсказанных свойств.

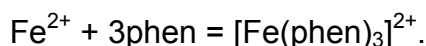
Выяснение механизма реакции Белоусова.

Вернемся к рассмотрению сути гомогенной колебательной реакции. Белоусов использовал лимонную кислоту, а в качестве пары окислитель–восстановитель — производные церия. Ученик и сотрудник Белоусова А.П. Сафронов посоветовал добавить в раствор комплекс железа с фенантронилом. В этой ситуации окраска эффектно изменялась: с лилово-красной — в ярко-синюю. Жаботинским, который занялся подробным изучением механизма реакции, было окончательно показано, что автоколебательная реакция может осуществляться и в том случае, когда лимонная кислота заменена любой другой дикарбоновой кислотой с активной метиленовой группировкой, а каталитическая редокс-пара Ce(IV)/Ce(III) заменена парой Mn(III)/Mn(II) или, как уже использовалось Белоусовым, парой ферроин/ферриин. Наиболее изящно, эстетически зрелищно выглядела колба, если использовали малоновую кислоту, а вместо ионов церия ионы железа Fe^{2+} . Тогда раствор в колбе может часами со строгой периодичностью изменять цвет во всем видимом диапазоне от рубиново-красного до небесно-голубого. Брутто-формула реакции выглядит достаточно просто, однако реакция протекает более чем в 20 стадий и соответственно с образованием такого же

количества промежуточных продуктов. Рассмотрим более подробно именно эту реакцию.

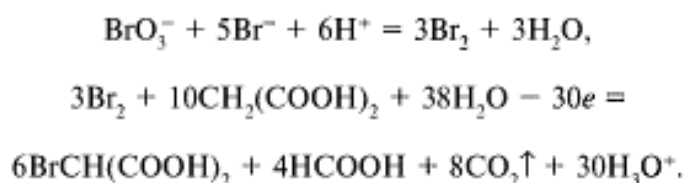
Для того чтобы ее осуществить, готовят два раствора – А и Б.

А – раствор ферроина, комплекса железа(II) с о-фенантролином (phen) – $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$:



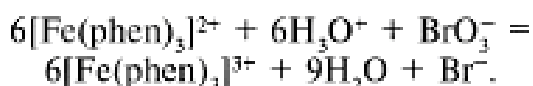
Раствор может быть приготовлен заранее.

Б – раствор броммалоновой кислоты (готовится непосредственно перед демонстрацией):

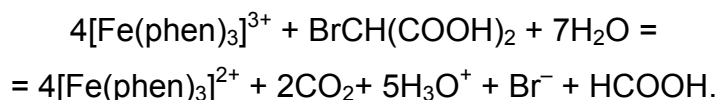


Образующаяся броммалоновая кислота неустойчива, однако некоторое время ее можно хранить при низкой температуре.

Для непосредственной демонстрации опыта на стеклянную пластинку, закрывающую световое окно, ставят чашку Петри, в которую последовательно вносят с помощью пипеток насыщенный раствор бромата калия, раствор броммалоновой кислоты и раствор ферроина. В течение нескольких минут на красном фоне в чашке появляются голубые участки. Это обусловлено образованием другого комплекса ферриина $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ при окислительно-восстановительной реакции комплекса ферроина $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ с бромат-ионами:

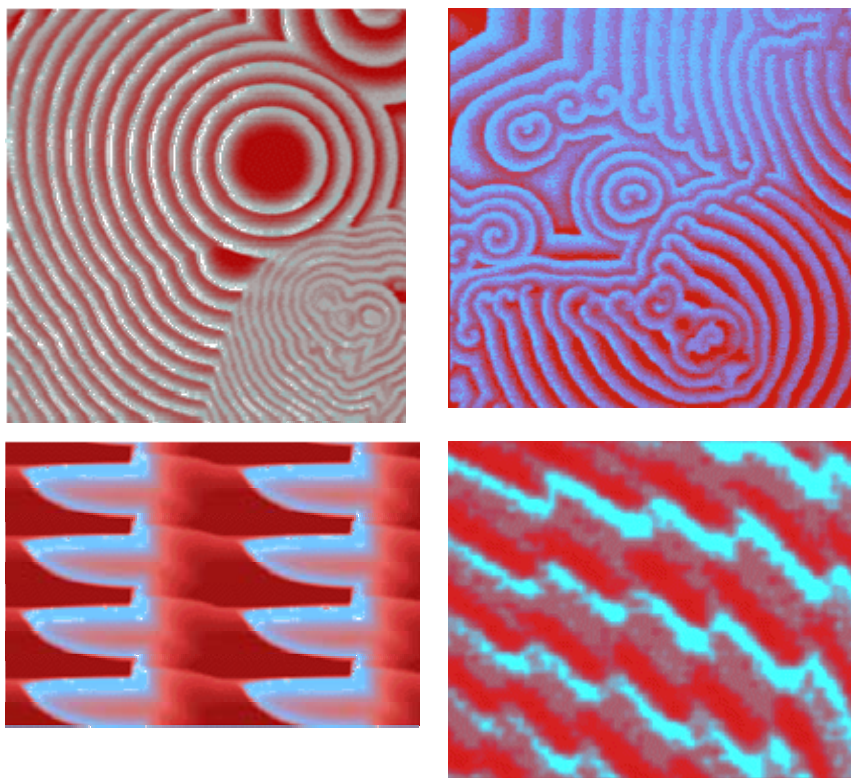


Этот процесс протекает с автоускорением. Затем образующийся комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ окисляет броммалоновую кислоту с образованием бромид-ионов:



Выделяющиеся бромид-ионы являются ингибиторами реакции окисления комплекса железа(II) бромат-ионами. Только когда концентрация $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ становится достаточно высокой, ингибирующее действие бромид-ионов преодолевается, и снова начинают протекать реакции получения броммалоновой кислоты и окисления комплекса. Процесс повторяется снова, и это отражается в

окраске раствора. От голубых участков в чашке во все стороны расходятся концентрические круговые красно-голубые «волны» окраски.

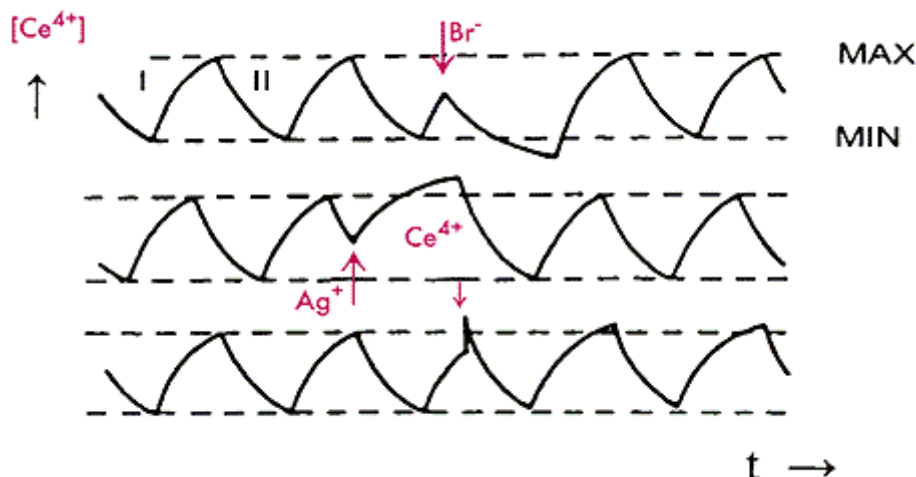


"Химические волны"

Если содержимое чашки перемешать стеклянной палочкой, то раствор на непродолжительное время станет одноцветным, а потом периодический процесс повторится. В конце концов реакция прекращается из-за выделения диоксида углерода.

Можно внести в чашку Петри помимо всех перечисленных реагентов несколько кристалликов гексагидрата нитрата церия(III), тогда диапазон окрасок расширится: появится желтый цвет за счет производных церия(IV) и зеленый из-за наложения голубого и желтого цветов.

Математическое описание этих процессов оказалось достаточно сложным. Оно привело к неожиданным результатам. Выяснилось, что одна из простейших химических схем, описывающих колебания в системе двух последовательных автокаталитических реакций, математически тождественна уравнениям, которые итальянский ученый В. Вольтерра в начале 1930-х гг. использовал для описания экологических процессов. В настоящее время это известная модель Лотки–Вольтерры, которая описывает

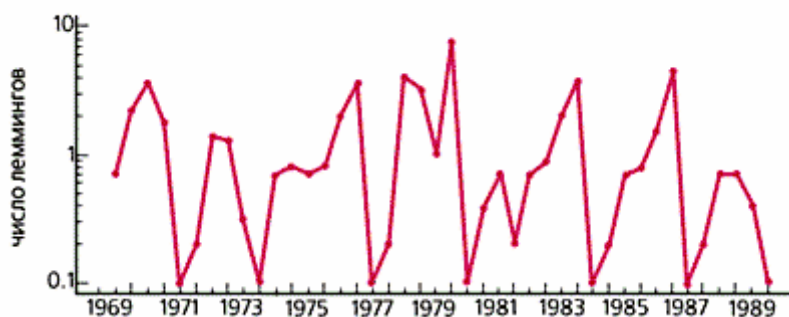


Автоколебания концентрации церия и принудительная смена стадий I и II, вызываемая добавкой Br^- , Ag^+ и Ce^{4+} . В системе имеется некоторая концентрация Ce^{4+} . На стадии II образуется Br^- , который после взаимодействия с активными частицами реакции окисления Ce^{3+} исчезает из системы. При достаточно большой концентрации Br^- окисление полностью заторможено. Когда концентрация Ce^{4+} уменьшается и достигает минимального значения, резко падает концентрация Br^- . Окисление Ce^{3+} (I стадия) начинается с большой скоростью, и концентрация Ce^{4+} возрастает; когда она достигает максимального значения, увеличивается концентрация Br^- , что тормозит окисление Ce^{3+} . После этого цикл повторяется.

периодические изменения численности «жертвы» и «хищника» в экологических системах. С.П. Муштакова, профессор Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского, рассматривает колебательную реакцию как взаимодействие двух систем, одна из которых черпает необходимую ей для развития энергию, вещество или другие компоненты из другой. Такая задача называется задачей о хищниках и жертвах.

Для наглядности представим, что в некоторой ограниченной среде обитают волки и зайцы. В данной экологической системе растет трава, которой питаются зайцы, в свою очередь являющиеся пищей для волков. Как известно, если иметь любую совокупность живых существ, то при благоприятных условиях их популяция будет увеличиваться неограниченно. На самом деле внешние факторы, например недостаток энергии или пищи, такой процесс разрастания ограничивают. Представим, что до определенного момента взаимодействие двух подсистем, т. е. популяций волков и зайцев, было сбалансированным: зайцев (с учетом их естественного пополнения) как раз хватало, чтобы прокормить определенное число волков. Затем в момент,

принимаемый за нуль отсчета времени, из-за какой-то флуктуации число зайцев возросло. Это увеличило количество пищи для волков и, стало быть, их число. Возникла флуктуация численности волков. Причем количество волков и зайцев будет меняться во времени периодически около некоторого среднего (равновесного) значения. Сытые волки начинают усиленно размножаться, давая новое потомство, которое на обильной пище быстро вырастает и дает новый приплод. Складывается ситуация, когда «зайчатник» уже не в состоянии прокормить всех волков – численность зайцев начинает падать, а волков (до поры) продолжает расти. Наконец экосистема перенаселена волками, а зайцам место чуть ли не в Красной книге. Но, став экологической редкостью, зайцы становятся трудной добычей для волков. Экосистема вступает в следующую фазу: численность зайцев уже упала до минимального уровня, при котором они практически неуловимы для волков. Поголовье последних, пройдя через максимум, начинает сокращаться, и это сокращение продолжается до тех пор, пока не будет достигнут такой его уровень, который в состоянии прокормить зайцы при своей минимальной численности. Теперь, когда численность волков достигла минимума, некому охотиться и за зайцами. Зайцы начинают плодиться, а скудному волчьему поголовью за ними уже не уследить. Численность зайцев в короткий срок достигнет уровня, при котором они будут в состоянии прокормиться травой. Вновь возникает изобилие зайцев.



Изменение численности сибирского копытного лемминга ("волны жизни")

Какие же выводы можно сделать из сопоставления этого примера и колебательной реакции?

Отметим основные моменты, без которых описанный колебательный процесс был бы невозможен.

Во-первых, кооперативное поведение молекул в растворе невозможно без обратной связи. Смысл последней можно понять на примере взаимодействия зайцев и

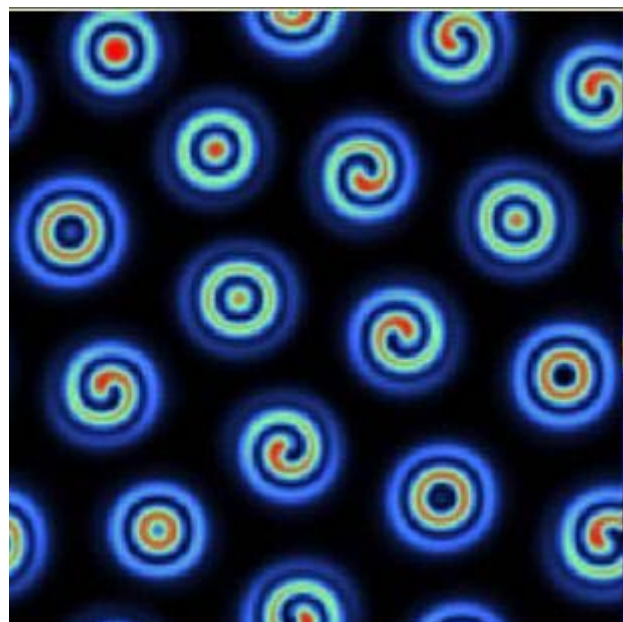
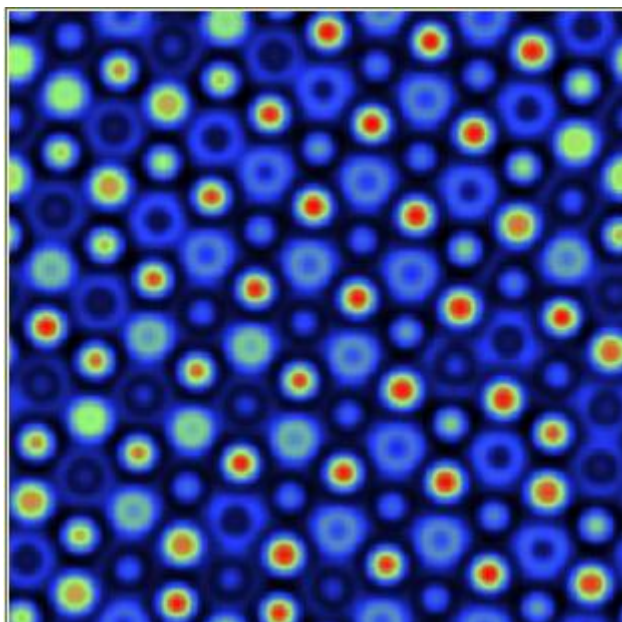
волков: увеличение числа особей хищника ведет к уменьшению популяции жертв, и наоборот. Наличие такой обратной связи обеспечивает устойчивое существование экосистемы. Если описывать колебательные химические реакции в терминах «хищник–жертва», то роль «хищников» выполняют промежуточные продукты, которые замедляют или совсем блокируют отдельные стадии процесса, – ингибиторы. Роль «жертв» выполняют катализаторы, которые ускоряют ход реакции. Хотя, как известно, сами молекулы катализатора (Fe) не расходуются в реакции, но соотношение концентраций ионов $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, как показали исследования, претерпевает сложную эволюцию. Эта упрощенная схема позволяет в общих чертах представить молекулярный механизм обратной связи в растворе.

Во-вторых, колебательный процесс невозможен без источника энергии, роль которого в модели Лотки–Вольтерры выполняла трава, которую поедали зайцы. Очевидно, что ни о каких колебаниях и тем более устойчивости цикла «хищник–жертва» не может быть и речи, если в заповеднике забетонировать всю территорию – волки съедят зайцев и потом сами вымрут. В реакции Белоусова–Жаботинского источником энергии служит органическая малоновая кислота. Действительно, при ее полном окислении колебания в реакции затухают, а затем и сама реакция прекращается.

К 1963 г. основной качественный этап изучения реакции Белоусова был завершен. Ученый об этом знал, но включаться в работу он так и не захотел. В 1966 г., в марте, был созван 1-й Всесоюзный симпозиум по колебательным процессам в химии и биохимии. Центральное место занимали доклады Жаботинского и его соавторов – М.Д.Корзухина, В.А.Вавилина. Белоусов от участия в симпозиуме отказался.

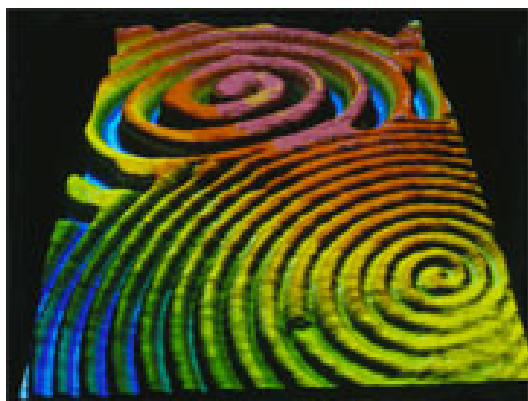
Значительно позже, в 1974 г., профессором химии и биологии Аризонского университета (США) А.Т.Уинфри были открыты пространственно-временные структуры в перемешиваемой БЖ-системе, возникающие и существующие в виде различных дву- и трехмерных пространственных рисунков (например, концентрических колец, спиралей, волновых фронтов и т. п.). С тех пор интерес к таким системам постоянно растет, указывая на перспективность исследований в данном направлении.

Так, все больший удельный вес приобретают исследования прикладной направленности, например, в области моделирования альтернативных средств обработки информации (в частности, анализ сложных мозаик с градацией яркости объектов). Еще одним новым направлением прикладных исследований является изучение особенностей полимеризации в БЖ-системе или сходных с ней.



Периодические химические процессы

Сложной пространственно-временной организации, проявляемой БЖ-системой в отсутствие перемешивания, со временем нашлись аналогии в природе, в биологических системах (например, изучение фибрилляции сердечной мышцы с точки зрения рассмотрения миокарда как самоорганизующейся биологической системы).



Молекулы окиси углерода образуют спиралевидные структуры на поверхности платинового катализатора

К настоящему времени реакция Белоусова–Жаботинского заняла достойное место в мировой науке. Она фактически стимулировала появление новой ее области – синергетики (самоорганизации), а экспериментальные работы инициировали развитие современной теории динамических систем. Хотя в настоящее время многое в таких реакциях уже понятно, однако причины, вызывающие колебательные химические

процессы, остаются до конца невыясненными. Динамическое описание колебательных химических реакций может оказать в этом существенную помощь, в частности косвенным путем установить недостающие константы скоростей реакций.

Фундаментальные изменения в естествознании, породившие так называемую теорию самоорганизации, обусловлены в значительной степени начальным импульсом, приданным ей российскими учеными на рубеже 1950–1960-х гг., когда Белоусов открыл окислительно-восстановительную химическую реакцию. При этом

были обнаружены поразительные аналогии, оказалось, что многие природные явления, начиная от образования галактик до смерчей, циклонов и игры света на отражающих поверхностях, по сути дела, – процессы самоорганизации. Они могут иметь самую различную природу: химическую, механическую, оптическую, электрическую и др.

В настоящее время кинетика колебательных реакций – бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики.

Исследования концентрационных колебаний до открытия реакции Белоусовым

Оказалось, что одна из первых публикаций по химическим колебаниям относится к 1828 г. В ней Т. Фехнер изложил результаты исследования колебаний электрохимической реакции. В 1833 г. В. Гершель публикует подобное исследование колебаний каталитической гетерогенной реакции. Наиболее интересна работа М. Розеншельда, относящаяся к 1834 г. Ее автор совершенно случайно заметил, что небольшая колба, содержащая немного фосфора, в темноте испускает довольно интенсивный свет. В самом факте свечения фосфора не было ничего удивительного, но то, что это свечение регулярно повторялось каждую седьмую секунду, было интересно. В публикации Розеншельда приводится детальное исследование мерцаний колбы. Сорок лет спустя эти эксперименты с «мерцающей колбой» продолжил француз М. Жубер (1874). Ему удалось в пробирке наблюдать периодическое образование «светящихся облаков». Еще через двадцать лет также немецкий ученый А. Центнершвер исследовал влияние давления воздуха на периодические вспышки фосфора. В его экспериментах период вспышек начинался с 20 с и уменьшался с понижением давления. В то же время в Англии химики Т. Торп и А. Таттон наблюдали в запаянном стеклянном сосуде периодические вспышки реакции окисления триоксида фосфора.

Особенно яркая страница в истории химических колебаний связана с так называемыми кольцами Лизеганга. В 1896 г. немецкий химик Р. Лизеганг, экспериментируя с фотохимикатами, обнаружил, что если капнуть ляписом на стеклянную пластину, покрытую желатиной, содержащей хромпик, то продукт реакции, выпадая в осадок, располагается на пластинке концентрическими окружностями. Лизеганг увлекся этим явлением и почти полвека занимался его исследованием. Нашлось и практическое его применение. В прикладном искусстве кольца Лизеганга использовали для украшения различных изделий с имитацией яшмы, малахита, агата и

т. п. Сам Лизеганг предложил технологию изготовления искусственного жемчуга. И все-таки открытие Лизеганга, имевшее большой резонанс в научных химических кругах, не было первым. И до него изучали химические волны, а в 1855 г. вышла книга Ф.Рунге, в которой были собраны многочисленные примеры таких экспериментов.

Перечень подобных примеров можно продолжить. Вслед за указанными были открыты колебательные реакции на границе раздела двух фаз. Из них наиболее известны реакции на границе металл–раствор, получившие специфические названия – «железный нерв» и «ртутное сердце». Первая из них – реакция растворения железа (проволоки) в азотной кислоте – получила свое название из-за внешнего сходства с динамикой возбужденного нерва, замеченного В.Ф. Оствальдом. Вторая, вернее один из ее вариантов, – реакция разложения H_2O_2 на поверхности металлической ртути. В реакции происходит периодическое образование и растворение пленки оксида на поверхности ртути. Колебания поверхностного натяжения ртути обуславливают ритмические пульсации капли, напоминающие биение сердца. Но все эти реакции не привлекали особенного внимания химиков, поскольку представления о ходе химической реакции были еще достаточно смутными.

Лишь во второй половине XIX в. возникли термодинамика и химическая кинетика, положившие начало специфическому интересу к колебательным реакциям и методам их анализа. И в то же время именно развитие равновесной термодинамики послужило на первых порах тормозом при изучении подобных процессов. Дело, видимо, было в «инерции предыдущего знания». По словам профессора Шноля, «не мог образованный человек представить себе в беспорядочном тепловом движении огромного числа молекул макроскопическую упорядоченность: все молекулы то в одном, то в другом состоянии! Будто признать существование вечного двигателя. Этого быть не может. И в самом деле не может этого быть. Не может быть вблизи состояния равновесия, а только его и рассматривала термодинамика тех лет. Однако никаких ограничений на сложные, в том числе колебательные, режимы нет для неравновесных химических систем, когда реакции еще не завершились, и концентрации реагентов не достигли равновесного уровня. Но это обстоятельство ускользало от внимания химиков... Потребовалось чрезвычайное интеллектуальное напряжение, чтобы вырваться из «железных оков полного знания» и исследовать поведение систем вдали от равновесия».

Тем не менее уже в 1910 г. итальянец А. Лотка на основе анализа системы дифференциальных уравнений предсказал возможность колебаний в химических

системах. Однако первые математические модели соответствовали только затухающим колебаниям. Лишь через 10 лет Лотка предложил систему с двумя последующими автокаталитическими реакциями, и в этой модели колебания уже могли быть незатухающими.

Однако позиции физиков и химиков здесь разошлись. Одно из наиболее ярких достижений физики и математики XX в. – создание теории колебаний. Большие, общепризнанные заслуги принадлежат здесь советским физикам. В 1928 г. аспирант А.А. Андронов, будущий академик, выступил на съезде физиков с докладом «Предельные циклы Пуанкаре и теория автоколебаний».

В начале 1930-х гг. в Институте химической физики АН СССР были обнаружены колебания свечения в «холодных пламенах», аналогичные колебательной люминесценции паров фосфора, которые заинтересовали известного физика Д.А. Франк-Каменецкого, объяснившего эти колебания на основании кинетической модели Лотки. А в 1947 г. в том же институте была представлена к защите диссертация на тему «К теории периодического протекания гомогенных химических реакций», написанная И.Е. Сальниковым под научным руководством Франк-Каменецкого. Эта диссертация содержала обширную информацию о более чем вековой истории изучения химических колебаний и первые результаты по их теоретическому исследованию методами теории нелинейных колебаний, развиваемой школой академика Андропова. Но защита ее тогда не состоялась. По мнению Вольтера, «работы Франк-Каменецкого и Сальникова по химическим автоколебаниям, изложенные в диссертации, в книге и в ряде статей, безусловно, были новаторскими для тогдашней химической науки. Но это новаторство мало кто понимал. “Колебательная идеология” (термин Андропова) была чужда неколебательной обыденности химической науки и практики, и этим можно объяснить тот факт, что работы Франк-Каменецкого и Сальникова в 1940-е гг. были приняты в штыки, а когда состоялось вторичное открытие химических колебаний, их никто не вспомнил». Остается загадкой, имел ли представление об этих работах Белоусов. Во всяком случае, в его двух статьях не приводится ссылок на работы его предшественников.

Составил В.Н. Витер.

Использованы материалы:

**him.1september.ru, Википедия, журнал Природа, scholarpedia.org,
hopf.chem.brandeis.edu, online.redwoods.cc.ca.us, vivovoco.rsl.ru.**



16 сентября 2008 г. в Бостоне скончался выдающийся советский и американский биофизик, первоисследователь механизма реакции Белоусова-Жаботинского Анатолий Маркович Жаботинский. Его работы внесли огромный вклад в развитие химии, физики, биологии, экологии и других дисциплин.

Термоиндикаторы и их применение.

Абрамович Б. Г.

(часть книги)

Термоиндикаторы нашли широкое применение для исследования тепловых процессов. Метод индикации температуры с помощью термочувствительных покрытий подкупает простотой, рентабельностью и широтой возможностей при измерениях.

Описаны основные характеристики термоиндикаторов, приведены результаты собственных исследований автора, а также литературные данные о свойствах этих специфических измерителей температуры, необходимые для повышения точности и правильного применения термочувствительных покрытий, показаны многочисленные случаи их практического использования.

Глава первая

ТИПЫ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

1-1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

Термоиндикаторами называются вещества, изменяющие свой внешний вид при определенной температуре. Существует три основных типа термоиндикаторов:

- а) композиции, изменяющие цвет при определенной температуре, называемой критической или температурой перехода;
- б) композиции, плавящиеся при определенной температуре;
- в) люминесцирующие композиции, яркость или цвет свечения которых зависит от температуры.

К первому типу относятся специальные покрытия, включающие термочувствительные пигменты.

Ко второму типу относятся карандаши, лаки, таблетки и т. п., содержащие компоненты, при плавлении которых они становятся прозрачными.

К третьему типу относятся люминофоры, которые либо «гаснут» при определенной температуре, либо яркость и цвет их свечения строго зависят от температуры.

а) Покрытия, изменяющие цвет

Как правило, все лакокрасочные покрытия при нагревании изменяют первоначальную окраску (выцветают). Здесь можно сослаться на классическую работу С. И. Вавилова. Однако это нежелательное явление может быть использовано как

термометрическое свойство. Конечно, не все вещества пригодны для индикации температуры. Термоиндикаторами являются лишь такие соединения, которые быстро и четко изменяют свой первоначальный цвет при критической температуре.

К термоиндикаторам предъявляются следующие требования: цвета покрытия до воздействия критической температуры и после него должны различаться; изменение цвета должно происходить в узком температурном интервале и температура перехода должна быть стабильной; изменение цвета должно происходить достаточно быстро (менее чем за 0,1 — 1 сек); должно отсутствовать вредное влияние на объект измерения; происходящие превращения не должны сопровождаться выделением вредных газов.

По принципу действия термочувствительные покрытия можно подразделить на следующие основные виды: покрытия с химическим взаимодействием компонентов; покрытия, в которых происходит плавление компонентов; поверхностно-градиентные покрытия; термохромные покрытия.

Термоиндикаторы с химическим взаимодействием компонентов. Для этого типа термоиндикаторов изменение цвета пленок связано с изменением химического состава или строения кристаллической решетки термочувствительных пигментов (изменением кислотности, кристаллической структуры, прохождением реакций дегидратации, термического разложения и твердофазных).

В качестве термочувствительных соединений применяются следующие (табл. 1-1):

1. Соединения, в которых изменение концентрации водородных ионов жирных кислот при определенной температуре сопровождается резким изменением цвета.

2. Соединения, в которых изменение кристаллической структуры при определенной температуре происходит с резким изменением цвета (галоидные комплексные соли серебра, ртути, меди).

3. Соединения, в которых изменение цвета при нагревании вызвано выделением кристаллизационной воды (гексаметилентетраминовые комплексные соли никеля, кобальта и др.).

4. Соединения, в которых изменение цвета происходит вследствие выделения при определенной температуре газов CO_2 , SO_2 , NH_3 , NO_2 .

5. Соединения, в которых изменение цвета происходит вследствие образования новых веществ при определенной температуре.

Примеры термочувствительных соединений

№	Соединение	Критическая температура Т, С	Цвет	
			исходный	преобращенный
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H} +$ $+ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{OH})_2$	55	Розовый	Синий
2	Ag_2HgI_4	50	Желтый	Темно-коричневый
	Cu_2HgI_4	65	Красный	Коричневый
3	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45	Розовый	Голубой
	$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	74	Зеленый	>>
4	NH_4VO_3	240	Белый	Черный
	NiCO_3	370	Зеленый	>>
5	$\text{PbS} + 4\text{BaO}_2 = 4\text{BaO} + \text{PbSO}_4$	340	Черный	Белый
	$\text{MnO}_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaO}_2$	550	>>	Зеленый

Соединения первой и второй групп являются обратимыми; они восстанавливают свой первоначальный цвет при охлаждении. Соединения третьей группы являются квазиобратимыми; они регенерируются постепенно под действием влаги воздуха. Соединения четвертой и пятой групп необратимо меняют свою окраску.

Существуют термоиндикаторы, которые в процессе нагревания могут многократно изменять цвет; некоторые претерпевают до 12 изменений цвета. Для их изготовления используются смеси термочувствительных пигментов.

Обратимые термоиндикаторы. Наиболее полно изучены пигменты обратимых термоиндикаторов, включающие двойные йодиды ртути с медью или серебром, а также соединения, содержащие все три йодида (HgI_2 , CuI , AgI). Их применяют в интервале температур 45—100° С. Хоригути предложил термочувствительный пигмент состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{HgI}_4$ ($x \leq 2$), который может иметь любую критическую температуру в интервале 30-70° С.

Существенный недостаток этих пигментов в том, что они вызывают коррозию металлов, на которые наносятся, так как эти металлы реагируют с йодидами, вытесняя ртуть. В связи с этим при их непосредственном нанесении необходимо защищать металлическую поверхность или наносить их на ленты из ткани, бумаги, нержавеющей

фольги и т. п., которые затем следует наклеивать на интересующий нас участок поверхности.

Для изготовления обратимых термоиндикаторов могут быть использованы и следующие пигменты: хлористый кобальт (бесцветный при комнатной температуре и синий при повышенной); бромистая медь в слабом растворе (желтый — коричневый); цианид меди и железа (розовый — черный); двухсернистый мышьяк (оранжевый — коричневый); окись и сульфид ртути (красный — черный); хромат свинца — красная форма (красный — черный); сернистый цинк (оранжевый — черный). Кроме того, в качестве обратимого термоиндикатора может быть использована алюминиевая пудра, окрашенная соответствующими органическими красителями и различными ферро- и феррицианидами.

Необратимые термоиндикаторы. При рассмотрении разработанных наборов термоиндикаторов будут приведены пигменты, необратимо меняющие свою окраску. Поэтому здесь мы сделаем только некоторые замечания.

В ранних попытках получить необратимые термоиндикаторы применялись смеси двух веществ, реагирующие между собой при достижении определенной температуры; например, смесь сульфида свинца с перекисью бария при нагреве из черной становилась белой ($\text{PbS} + 4\text{BaO}_2 = 4\text{BaO} + \text{PbSO}_4$). Изменения цвета при различных температурах можно добиться смешением различных соединений металлов или самих металлов с сернистыми соединениями, например с тиомочевинной или тиоцианатом аммония, с которыми они реагируют с образованием цветных или черных сульфидов.

В настоящее время надежные результаты получены при использовании однокомпонентных составов, разлагающихся при определенной температуре. Наибольшее распространение при производстве термоиндикаторов получили окрашенные соли меди, кобальта, никеля, хрома, молибдена, урана, содержащие в молекуле летучие вещества (вода, аммиак, углекислый газ и др.), начиная от простых гидратированных солей и кончая комплексными аминами кобальта и подобными им соединениями. Относительная неустойчивость координационных связей солей кобальта с аминами делает их: идеально пригодными для получения пигментов термоиндикаторов, работающих при сравнительно низких температурах. Многие обычные неорганические соли кобальта обладают термочувствительными свойствами. Тиоцианаты, тиосульфаты, фосфаты и арсенаты обнаруживают хорошие термоиндикаторные свойства при введении их в качестве анионов как в простые соли, так и в комплексные соединения.

Термоиндикаторы с плавлением компонентов. Для этого типа термоиндикаторов изменение цвета связано с плавлением одного из составляющих компонентов. Их можно подразделить на адсорбентные и; двухслойные .покрытия.

Адсорбентные покрытия являются двухкомпонентными системами, состоящими из двух резко различающихся по цвету и температуре плавления веществ: адсорбента и адсорбтива. Адсорбент, имеющий более высокую температуру плавления и разложения, обладает способностью поглощать другие вещества. Адсорбтив имеет заданную температуру плавления и обладает свойством при плавлении диффундировать в цветной пигмент адсорбента. При этом изменяется цвет всей композиции. До действия критической температуры она имеет цвет адсорбтива, после плавления преобладает цвет адсорбента.

Двухслойные покрытия бывают с наружным и внутренним термофиксирующим слоем. В покрытиях с наружным эффектом изменение цвета происходит в результате того, что при плавлении верхний слой становится прозрачным и соединение принимает окраску нижнего слоя, резко отличного по цвету от верхнего. В покрытиях с внутренним термофиксирующим слоем наружный слой образуется пленкой с капиллярно-пористой структурой, цвет которой отличается от цвета нижнего слоя. При плавлении нижний слой заполняет капилляры верхнего слоя, при этом покрытие приобретает цвет нижнего слоя.

Поверхностно - градиентные покрытия. Этот тип термоиндикаторов составляют так называемые жидкие кристаллы. Некоторые органические соединения образуют жидкие кристаллы, которые одновременно обладают свойствами жидкости (большая текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии) и твердого кристаллического тела (анизотропия).

В качестве термоиндикаторов могут быть использованы жидкие кристаллы стероидного ряда (холестерин). При изменении температуры на сотые доли градуса свет, отраженный от покрытия из жидких кристаллов, резко меняет спектральный состав.

Холестериновые жидкие кристаллы имеют винтообразную закрученную структуру; этим, видимо, объясняется их сильная оптическая активность. Теоретическая модель холестериновой структуры, позволяющая объяснить ее оптические свойства, выглядит следующим образом.

Плоская холестериновая текстура¹ состоит из двояко преломляющих пластинок с показателями преломления n_e и n_o . Пластины накладываются одна на другую так, что их средняя линия описывает спираль с шагом p . В этом случае согласно электромагнитной теории света величина оптической активности холестеринových жидких кристаллов равна

$$a = 4.5 \cdot 10^4 n^2 p / \lambda^2,$$

где a — оптическая активность в направлении, параллельном осям винтовой структуры; n — двойное лучепреломление раскрученной среды; p — шаг винта.

Из электромагнитной теории следует, что существует определенная длина волны λ_0 , при которой холестерин избирательно отражает циркулярно поляризованный свет:

$$\lambda_0 = pn,$$

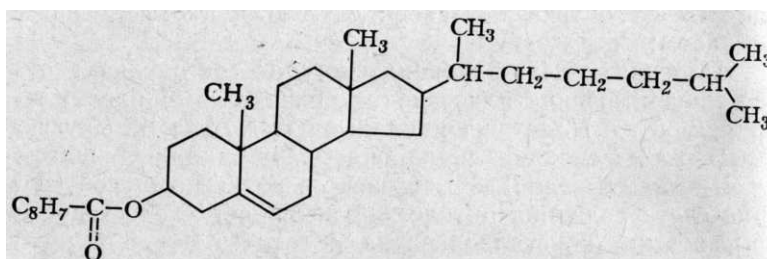
где $n = (n_e + n_o)/2$ — средний показатель преломления.

Отражение велико в области от $\lambda_0 = (1-a/2)$ до $\lambda_0 = (1+a/2)$

где $a = (n_e - n_o)/n$ — относительное двулучепреломление. Длина волны инверсии λ_0 неодинакова для различных веществ и сильно зависит от температуры, причем она может находиться в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Жидкие кристаллы бывают двух видов: кристаллы (к ним относятся и холестерины), вязкость которых близка к вязкости воды, и кристаллы, вязкость которых примерно в 10 раз больше. Жидкие кристаллы образуют органические соединения, молекулы которых имеют удлиненную палочкообразную форму.

Как правило, жидкие кристаллы-термоиндикаторы образуются сложными эфирами холестерина, например холестерилциниамат



Но бывают термочувствительные жидкие кристаллы, не относящиеся к соединениям холестерина, например амил-*n*-(4-цианобензилиденамино)-циниамат.



¹ Текстурой называется закономерное расположение частиц более крупных, чем молекулы. Текстуру образует совокупность малых жидкокристаллических областей.

Термохромные покрытия. У этого типа термоиндикаторов изменение цвета связано со свойством некоторых органических веществ изменять свою структуру при определенной температуре. К термоиндикаторным соединениям относятся спиропираны, биантроны, дисульфиды, «перегруженные» этилены.

б) Термоиндикаторы плавления

Плавающиеся покрытия. Термоиндикаторы плавления представляют собой материалы, суспензированные в инертном растворителе или связующем. Их выпускают в виде термокарандашей (мелков), термолаков, термотаблеток. В качестве индикаторных материалов для низкотемпературных образцов применяются воск, стеарин, парафин, а для средне- и высокотемпературных— соединения серы, цинка, свинца, меди и т. п.

Термокарандаши представляют собой термочувствительные цветные мелки, имеющие калиброванные точки плавления. При измерениях термокарандашом на исследуемую поверхность наносится риска, которая плавится при достижении поверхностью определенной температуры. Следует иметь в виду, что в процессе нагревания метки карандаша постепенно изменяют свой цвет. Однако в отличие от термочувствительных карандашей, изменяющих цвет при определенной температуре, изменение цвета этого вида карандашей не является сигналом о достижении поверхностью какой-то определенной температуры. Для термокарандашей плавления значение температуры может быть получено только при изменении агрегатного состояния (переходе от твердого к жидкому).

Термолак состоит из веществ, близких по своему составу к индикаторным веществам термокарандашей плавления. Эти вещества взвешены в химически инертном растворителе. Лак на поверхности образует шероховатое непрозрачное покрытие. При определенной температуре пленка плавится, образуя глянцевую цветную или прозрачную поверхность.

Термоиндикаторные таблетки (или порошок) того же состава, что и карандаши и лаки, помещаются на рабочую поверхность. Появление на линии контакта таблетки (порошка) с поверхностью признаков плавления свидетельствует о достижении поверхностью определенной температуры. Эти термоиндикаторы необратимы.

Термосвидетели. К этому виду индикаторов температуры относятся 'пластинки (кубики) из чистого металла либо из сплава с калиброванной температурой плавления. При определении температуры набор этих кубиков нанизывается на тугоплавкую проволоку, которая крепится в требуемой зоне. По мере достижения некоторого

фиксированного значения температуры кубик плавится, свидетельствуя о том, что эта температура достигнута. Варьируя составом веществ, можно получить термосвидетели на весьма значительный температурный интервал. К термосвидетелям могут быть отнесены и специальные наклейки — кусочки из пластмассы, которые чернеют в диапазоне температур 100—500° С. Точность, с которой можно фиксировать температуру с помощью этих наклеек, составляет ~1%. Термосвидетели относятся к необратимым термоиндикаторам.

в) Люминесцентные покрытия

Люминесценцией называется избыточное (над тепловым) излучение тела, если это излучение обладает длительностью, превышающей период световых колебаний. Люминесцирующими веществами — люминофорами — являются вещества, способные излучать свет под действием различного рода возбуждений.

Само слово «люминофоры» не связано с температурой («люмен» — свет, «форос» — несущий), однако у этого вида термоиндикаторов оказалось возможным использовать в качестве термометрического свойства нежелательную в общем случае зависимость некоторых их характеристик от температуры. Во-первых, изменение яркости свечения при постоянном возбуждении люминофора, причем эта зависимость может быть очень резкой. Например, смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная серебром ($\text{ZnSCdS}\cdot\text{Ag}$), изменяет свою эмиссионную способность на 20% при изменении температуры на 1 °С. Во-вторых, для каждого люминофора существует строго определенная температура, при которой он перестает светиться, причем для известных веществ диапазон температур очень широк. Например, для свинцовистого бария, активированного вольфрамом ($\text{BaPb}\cdot\text{W}$), эта температура равна минус 100° С, а для окиси алюминия, активированной хромом (синтетический рубин $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$), она достигает 1000°С. В-третьих, резкое изменение цвета свечения. Например, сульфид цинка, активированный марганцем ($\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$), светящийся при комнатной температуре голубым цветом, при температуре 90 °С излучает желтое свечение. В-четвертых, изменение цветового тона (см. гл. 4) свечения. Эта зависимость имеет место для большой группы люминофоров.

Люминесценцию условно можно разделить на флуоресценцию и фосфороресценцию. Если свечение происходит только под действием возбуждающего излучения и прекращается при его выключении, — это флуоресценция. Если эффект эмиссии света продолжается после прекращения подачи энергии возбуждения и

система находится в метастабильном состоянии в течение заметного промежутка времени, — это фосфоресценция.

По способу возбуждения люминофоры делятся на:

фотолюминофоры (возбуждение ультрафиолетовым и видимым светом);

катодолюминофоры (возбуждение пучком электронов);

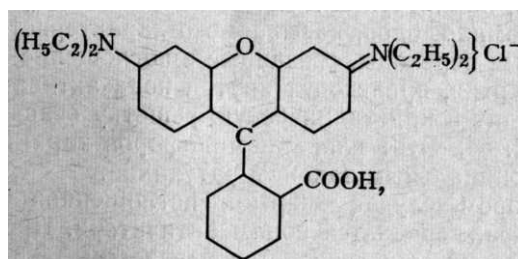
электролюминофоры (возбуждение электрическим полем);

рентгенолюминофоры (возбуждение рентгеновыми лучами);

радиолюминофоры (возбуждение корпускулярным излучением естественных или искусственных радиоактивных препаратов).

Для индикации температуры, как правило, используются фотолюминофоры, что связано с большей доступностью источника возбуждения. Оптимальным источником возбуждения является ультрафиолетовое излучение с длиной волны $0,365 \text{ мкм}^2$.

Флуоресцирующими веществами, применяемыми в качестве термоиндикаторов, могут быть как органические красители, например, родамин



так и неорганические, например сернистый цинк или его смесь с сернистым кадмием.

Однако чаще для индикации температуры применяются вещества, обладающие фосфоресцирующими свойствами. Это высокристаллические материалы, которые обозначаются формулами типа $\text{MeR} \cdot \text{A}$ (MeR — основа люминофора; A — активатор). Например, кроме уже упомянутых выше веществ, для этих целей используются $\text{ZnS}(48)\text{CdS}(52) \cdot \text{Ag}(0,01)$ — смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная серебром (в скобках приводится весовое содержание компонентов в процентах); $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40)$ — сульфид цинка с селенидом цинка; $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40) \cdot \text{Ag}(0,005)$ — смесь сульфида цинка с селенидом цинка, активированная серебром; $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40) \cdot \text{Cu}(0,005)$ — смесь сульфида цинка с селенидом цинка, активированная медью; $\text{ZnS}(88)\text{Cd}(12) \cdot \text{Cu}(0,008)$ — смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная медью; $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}(0,01) \cdot \text{Cu}(0,005)$ — сульфид цинка, активированный серебром и медью; $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}(0,06)$ — сульфид цинка, активированный марганцем. Варьируя состав базы

² Для оптимизации длины волны излучения применяют ультрафиолетовые лампы, снабженные светофильтром.

люминофора и особенно активатор и его концентрацию, можно получить требуемую зависимость температуры от интенсивности свечения, цветового тона, а также критическое значение температуры, при которой люминофор перестает светиться или резко изменяет цвет свечения.

При возбуждении люминофора энергия поглощается как на уровнях активатора, так и в основном веществе люминофора. В первом случае происходит возбуждение электронов атома активатора. Возвращение их в основное состояние сопровождается излучением света с длиной волны, характерной для данного активатора. У этого типа люминофоров, называемого характеристическим, электронные переходы, связанные с поглощением и излучением энергии, происходят внутри иона активатора, который входит в кристаллическую решетку основы люминофора [Л. 54]. Этот класс люминофоров характеризуется экспоненциальным законом затухания.

Во втором случае энергия, поглощенная в основе люминофора, передается ионам активатора. Процесс передачи энергии осуществляется переносом электронов и дырок, а излучение происходит в результате рекомбинации свободных электронов с любым центром свечения. Этот класс люминофоров характеризуется сложным законом затухания люминесценции. Первая кратковременная стадия процесса затухания происходит по экспоненциальному закону, а на дальнейшей стадии затухание продолжается по гиперболическому закону. В этой области интенсивность свечения зависит от температуры. Люминофоры являются обратимыми термоиндикаторами.

1-2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Термокраски наносятся на поверхность твердого тела тонкими лаковыми пленками, образуя лакокрасочные покрытия.

Возможность образования лакокрасочного покрытия определяется силами когезии между молекулами пленкообразующего и силами адгезии между пленкообразующим и поверхностью нанесения, которые действуют взаимно противоположно.

Известно, что силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) подразделяются на электростатические (взаимодействие между двумя диполями), индукционные (взаимодействие между диполями и наведенным диполем) и дисперсионные (взаимодействие меняющихся во времени или мгновенных диполей, возникающих в молекуле вследствие изменений взаимного расположения электронов и ядер). Особый вид межмолекулярной связи представляет водородная связь, в

образовании которой наряду с электростатическим притяжением остаточных зарядов атомов существенную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие одного из связываемых атомов (донор) и атома водорода (акцептор).

При нанесении краски на металлическую поверхность необходимо учитывать, что в действительности краска наносится на пленку окисла, которой покрыты все металлы. Поверхность твердого окисла всегда покрыта слоем адсорбированных газов (воздуха или водяных паров). Адгезия покрытия к поверхности зависит поэтому от способности связующего вытеснять газы или влагу, удерживаемую с помощью водородных связей на поверхности адсорбированного мономолекулярного слоя.

Для вытеснения адсорбированных газов требуется затрата значительного количества энергии. При диспергировании пигментов в связующем в процессе изготовления красок определенное количество энергии сообщается покрытию в виде силы сдвига, а затем в процессе испарения растворителя. При растворении молекулы растворителя отдают свою энергию для разделения неупорядоченных частей цепей и имеющих кристаллических участков.

При растворении полимера молекулы остаются без изменений. До определенного момента растворения, при котором неупорядоченные части цепей получают возможность свободного вращения. Вследствие этого образуются свободные пространства, заполняемые растворителем. Дальнейшее добавление растворителя приводит к раздвижению полимерной цепи, «оттаиванию» новых сегментов, что продолжается до приобретения отдельными полимерными цепями способности к взаимному перемещению, в результате чего образуется вязкий раствор.

После нанесения раствора пленкообразующего на поверхность растворитель испаряется и оставшаяся пленка сцепляется с поверхностью подложки силами адгезии.

При нанесении лакокрасочного покрытия на неметаллическую пористую поверхность происходит процесс механического заклинивания³. Раствор пленкообразующего проникает в поры и высыхает в них. В этом случае адгезия краски к поверхности обусловлена когезией пленкообразующего.

На поверхности частиц пигмента имеет место такой же процесс, как и на поверхности окислов, — процесс адсорбции. Поэтому когезия в пигментированной

³ Помимо теории механического заклинивания, адгезия на пористых поверхностях может рассматриваться с точки зрения адсорбционной, электрической и диффузионной теорий.

пленке зависит от того, насколько хорошо связующее может адсорбироваться на гранях кристаллов пигмента.

При изготовлении термочувствительных покрытий эти соображения принимаются во внимание.

В состав термочувствительных покрытий входят, помимо термочувствительных пигментов, связующее, наполнители и растворитель, а в состав термоиндикаторных карандашей — еще и воск, стеарин, парафин.

В качестве связующих, позволяющих получить лакокрасочный материал, применяют высокомолекулярные органические соединения — синтетические полимеры. Молекулы полимеров (макромолекулы) построены из большого числа более или менее однородных сегментов или элементарных звеньев (мономеров), связанных между собой, но обладающих в значительной мере самостоятельной подвижностью. Свойства полимеров определяются строением и величиной макромолекул, от которых зависят межмолекулярные силы. Когеция лакокрасочного покрытия определяется в основном энергией когезии связующего полимера. Эта энергия влияет на летучесть вещества, вязкость, поверхностное натяжение, растворимость и совместимость.

Связующие термочувствительных покрытий должны быть химически инертными к термочувствительным пигментам, иначе в результате реакции пигмента со связующим выпадает осадок, что приводит к потере чувствительности покрытия. Так как изменение цвета термочувствительных пигментов сопровождается выделением большого количества газа, необходимо, чтобы связующее и при этом не вступало в реакции и не окрашивалось. Кроме того, связующее не должно менять своего цвета даже при высоких температурах, оставаясь прозрачным и не искажая цвет термочувствительных пигментов. В качестве связующих «большой частью» используются спиртовые лаки на основе синтетических смол — лаки из сополимера метилметакрилата и винилацетата, этилцеллюлозы, силиконовой смолы, смолы из титановой кислоты и т. п.

Связующее, которое используется в люминесцентных красках, не должно флуоресцировать под воздействием ультрафиолетового облучения, так как флуоресценция связующего может исказить температурную характеристику пигмента. Этому требованию лучше всего отвечают алкидные и акриловые эфирные смолы, например меламинасульфонамидформальдегидный полимер, и связующее, приготовленное из жидкого пластика. Это вещество имеет следующий состав: 680 г

жидкого пластика, 75 см³ бутанола, 45 см³ ксилола. Люминофор-пигмент и связующее вещество смешиваются в весовой пропорции 1 : 1.

При изготовлении термочувствительных покрытий в качестве пигментов применяются неорганические, органические, комплексные сложные органо-неорганические, а иногда смеси нескольких термочувствительных соединений.

Пигменты представляют собой находящиеся обычно в твердом состоянии мелкодисперсные вещества, которые добавляются к связующему с целью получения стойкого покрытия. Пигменты, помимо основного термочувствительного свойства, придают покрытию цвет, укрывистость, нужную текучесть при нанесении. Практически все искусственные неорганические пигменты имеют кристаллическое строение и обладают ярко выраженной кристаллической решеткой. Органические пигменты имеют очень широкую гамму цветовых оттенков, яркие тона, высокую интенсивность [(красящую способность)].

Пигменты должны обеспечивать хорошую укрывистость — способность покрытия укрывать подложку. Этот показатель зависит от способности пигментированного покрытия рассеивать и поглощать свет. Оба свойства влияют на прохождение света через толщу покрытия и обуславливают степень затемнения подложки в видимой области спектра. Степень рассеивания света является мерой непрозрачности пигмента, а степень поглощения обусловлена цветом пигмента. Укрывистость и интенсивность пигментов достигаются лишь при высокой степени дисперсности их частиц в пленке. Степень диспергирования зависит не только от типа пигмента, но и от его физических свойств в порошкообразном состоянии.

Стабильность пигментированных систем, т. е. способность пигментов находиться в диспергированном состоянии, определяет срок годности краски при хранении и возможность дальнейшего ее использования. Оседание пигментов обусловлено различием плотностей пигмента и связующего, но оно зависит от вязкости системы, размеров и массы частиц пигмента. Если пигменты хорошо диспергированы, то оседание пигмента происходит медленно. Любые крупные частицы пигментов оседают быстрее, и вследствие агрегирования частиц, увеличивающего их эффективную массу, происходит быстрое отделение пигмента. Образование сгустков также ухудшает стабильность пигментной суспензии, так как частицы пигмента ассоциируются в открытую структуру, в результате чего увеличивается масса эффективной частицы.

Составы термочувствительных пигментов будут приведены ниже.

Наполнители представляют собой диспергируемые неорганические соединения и вводятся в лакокрасочное покрытие для улучшения адгезии, уменьшения склонности связующего к образованию сетки, растрескиванию и отслаиванию, уменьшения пузырения, предотвращения оседания пигмента в связующем, сохранения чистоты, яркости цвета, защиты цветного пигмента в различных активных средах, регулирования текучести краски, ее плотности и непроницаемости.

Термоиндикаторы являются покрытиями особого рода, поэтому при их изготовлении роль наполнителей особенно велика. Поскольку измерение температуры требуется производить на деталях при весьма различных режимах работы (высокие температуры, резкая их смена, обдув высокоскоростным потоком горячего газа, значительные центробежные силы на вращающихся объектах), термочувствительное покрытие должно иметь особенно хорошую адгезию при этих условиях.

Известно, что покрытие прочно удерживается на подложке при резком изменении температуры только в том случае, если коэффициенты линейного расширения обоих материалов близки. Если коэффициент линейного расширения покрытия больше, чем у подложки (имеется в виду металлическая подложка как менее инерционная при быстрых изменениях температуры), то слой покрытия при охлаждении сокращается быстрее. Подложка в связи с этим оказывает растягивающее воздействие, и если покрытие не обладает достаточной сопротивляемостью растяжению, то оно растрескивается. Если коэффициент линейного расширения покрытия меньше, чем у подложки, то она при охлаждении сжимает покрытие и когда напряжения выходят за пределы прочности покрытия сжатия, оно отслаивается от подложки.

Коэффициенты линейного расширения термочувствительных покрытий можно изменять путем подбора наполнителей. Для прочной связи покрытия с металлом при повышенной температуре в состав покрытия вводятся окислы сцепления в количестве 0,3—1,0%. По теории электрохимического взаимодействия этих окислов с металлом поверхности каждый более электрохимически активный металл может вытеснить менее активные металлы из их солей и окислов. По убыванию электрохимической активности все металлы могут быть расположены в следующий ряд: K, Na, Ba, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

Например, при нанесении на стальную поверхность покрытия, содержащего в качестве окисла сцепления окись кобальта, железо будет вытеснять кобальт: $\text{Fe} + \text{CoO} = \text{FeO} + \text{Co}$. Металлический кобальт оседает на поверхности изделия, а окислившееся

железо переходит в слой покрытия, в результате чего значительно улучшается адгезия слоя.

Растворители вводят в лакокрасочные материалы для того, чтобы нанести их одним из существующих методов на покрываемую поверхность и получить при этом однородную пленку требуемой толщины. Из нанесенного лакокрасочного материала растворители должны улетучиваться как можно полнее. Таким образом, растворители являются своего рода переносчиками пленкообразующего на поверхность.

При выборе растворителя учитывались следующие факторы. Растворитель должен обладать хорошей растворяющей способностью для данной смолы, сохранять вязкость раствора в определенных допустимых пределах, иметь малую продолжительность высыхания.

Растворитель оказывает большое влияние на свойства пленки и играет значительную роль в процессе пленкообразования. В случае, если растворитель подобран неправильно, лакокрасочная пленка получается с различными дефектами и оптимальные свойства системы связующее — пигмент не достигается

1-3. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА О РАЗВИТИИ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

Первые попытки применить термочувствительные соединения для индикации температуры предпринимались в 20-е годы. На ряде предприятий в СССР были применены краски на основе солей ртути, которыми контролировался перегрев вращающихся и движущихся деталей. Возможность применения обратимых термоиндикаторов указывалась и в работах. Однако характеристики известных в то время термоиндикаторов были крайне нестабильны и не позволяли производить измерения температуры с достаточной точностью.

Известный отпечаток на развитие термоиндикаторов за границей наложило то обстоятельство, что они благодаря своим достоинствам стали необходимыми для специфических нужд военной промышленности Германии. Подготовка ко второй мировой войне дала мощный толчок их развитию.

В период 1933—1938 гг. сотрудниками фирмы ИГ Фарбениндустри были получены необратимые термочувствительные соединения, практическая проверка которых на заводах Оппау дала очень хорошие результаты. Перед самой войной

Первый набор термочувствительных красок

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура при 30 мин нагревании, °C	Приобретенный цвет
1	Розовый	30	Синий
2	Зеленый	60	>>
2a	Синий	80	Зеленый
3	Желтый	110	Фиолетовый
4	Пурпурный	140	Синий
5	Белый	175	Коричневый
6	Зеленый	220	>>
7	Желтый	290	>>
8	Белый	340	>>
9	Фиолетовый	440	Белый
11	Синий	580	Фиолетовый
12	Темно-зеленый	650	Светло-зеленый
20	Розовый	65	Синий
		145	Коричневый
30	Зеленый	65	Синий
		145	Темно-зеленый
		220	Коричневый
31	Коричневый	155	Серо-коричневый
		230	Зелено-коричневый
		275	Красно-коричневый

исследовательская ассоциация лаков и красок опубликовала технический отчет, в котором обобщались данные по разработке термоиндикаторов. Следует отметить, что все термочувствительные соединения были запатентованы, их составы засекречены и вывоз их из Германии был запрещен.

На базе разработанных термочувствительных соединений фирма И.Г. Фарбениндустри выпустила набор из 15 термокрасок для измерения температуры в интервале 30—650 °C. В табл. 1-2 приведен этот набор термочувствительных красок, названных «Термоколор».

Фирма Фабер изготовила набор из 15 термокарандашей на температуры 65—760°C.

В меморандуме были описаны результаты практических исследований этих наборов. Во время войны в Германии и на оккупированной территории велись работы по изысканию и производству термоиндикаторов, о чем появлялись некоторые данные. Благодаря «утечке информации» результаты этих работ стали известны в Англии, и к 1942 г. она располагала набором из 16 термочувствительных красок, охватывающих

интервал температур от 80 до 800 °С. Одна краска была квазиобратима, остальные — необратимыми.

В США, несмотря на осведомленность об этих работах, были сделаны самостоятельные попытки исследовать термочувствительные пигменты с целью их фактического применения. Картер описал 125 соединений, изменяющих свой цвет с температурой. Однако подавляющее большинство этих соединений оказались непригодными для практического использования из-за нестабильности и слишком медленного изменения Цвета. Д. Коулинг и др. исследовали ряд термочувствительных пигментов и создали И термоиндикаторных красок.

Покрытия, однократно меняющие цвет:

Комплексное соединение арсената кобальта и пиридина $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{пиридин})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (коричневый — светло-сине-зеленый, 50 °С.

Комплексное соединение бромида никеля с гексаметиленetetраминоm $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; зеленый - синий, 62 °С.

Комплексное соединение тиоцианата кобальта с гексаметилентетраминоm $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; оранжевый — синий, 74 °С.

Ацетат кобальта $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$; розовый — пурпурный, 82 °С.

Комплексное соединение тиоцианата кобальта с пиридином $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot (\text{пиридин})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бледно-лиловый — синий, 93 °С.

Фторосиликат кобальта CoSiF_6 ; оранжевый — ярко-розовый, 99 °С.

Цитрат кобальта $\text{Co}(\text{цитрат})_2$; розовый — пурпурный, 110 °С.

Муравьинокислый кобальт $\text{Co}(\text{COOH})_2$; розовый — бледно-лиловый, 116 °С.

Покрытия, дважды меняющие цвет:

Комплексное соединение хлорида хрома и этилендиамина:

желтый — красный, 119 °С;

красный — черный, 270 °С.

Комплексное соединение тиоцианата хрома и этилендиамина:

желтый — красный, 121 °С;

красный — черный, 252 °С.

Ванадат аммония:

белый — розовый, 132 °С;

розовый — черный, 164 °С.

Работы по созданию необратимых и квазиобратимых термопокрытий были начаты в период второй мировой войны и в Японии.

После окончания войны специалисты, командированные в Германию для изучения промышленных процессов, ознакомились с наборами термоиндикаторов, в результате чего были получены подробные данные и начаты разработки и исследование термоиндикаторов в других странах.

В последующие годы термочувствительные покрытия широко применялись, помимо указанных стран, во Франции, Канаде, Чехословакии, Румынии, Польше, Италии. В табл. 1-3, составленной на основании работ, приведены данные по необратимым и квазиобратимым термочувствительным краскам ряда стран.

Термокраски «Термоколор» и «Термопейнт» выпускаются в виде порошков (термочувствительный пигмент и связующее), которые растворяются в спирте непосредственно перед употреблением.

В Польше, помимо указанных в таблице термокрасок, ряд институтов выпускает термоиндикаторы для собственного потребления. Один из наборов таких термоиндикаторов будет приведен ниже.

Как видно из таблицы, за рубежом термоиндикаторам придается большое значение. В США, например, в настоящее время, помимо термокрасок «Детектотемп»,

Таблица. 1-3 Термоиндикаторы, выпускаемые за рубежом

Торговая марка, страна	Вид	Число изменений цвета	Диапазон измерений температур, °С	Интервал температур между соседними красками шкалы, °С
Термоколор (ФРГ)	23	1	40—1 350	10—100
	9	2	55—1 600	10—305
	5	3	65—820	30—280
Детектотемп (США)	23	1	40—1350	15—100
	6	2	80—560	10—240
	4	3	150—760	15—305
	2	4	250—800	60—350
Термопаларм (США)	3	1	82—204	11-111
	1	2	204—482	278

Термопейнт (Япония)	20	1	50—460	10—50
Термоиндекс (Англия, Канада)	5 5 3 2 1 1	1 2 3 4 5 6	160—320 80—315 150—500 285—800 285—335 155—340	10—85 5—120 5—115 30—175 15—50 5—75
Калоколер (ГДР)	1	12	120—420	20—50
Термокарандаши (Румыния)	11	1	45—285	15—50
Термоколоры (Польша)	3 4	1 2	35—65 100—500	10—20 5—270
Термоколери (Чехословакия)	25 5 2	1 2 3	35—500 60—400 135—350	5—140 15—60 50—80

выпускаемых фирмой *Curtiss — Wright Corp.*, фирма *Tempil Corp.* выпускает шесть видов термоиндикаторных материалов, в том числе три вида термоиндикаторов с химическим взаимодействием компонентов: «Термопаларм» — термочувствительные краски, «Пиромарк» — высокотемпературные термочувствительные краски и «Термоиндекс» — термочувствительные краски для научно-исследовательских работ.

Термокраски «Термопаларм» и «Термоиндекс» по своим свойствам и назначению близки к выпускаемому в настоящее время в СССР набору. Для сравнения приведем эти наборы (табл. 1-4, 1-5).

Таблица 1-4 Термосигнальные краски «Термопаларм»

Тип	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Время теплового воздействия, мин	Приобретенный цвет
AA-2	Серый	82	1	Красный
AB-2	»	93	1	»
GA-1	Желтый	204	5	Коричневый
SA-I	Зеленый	204	5	Черный
		482	5	Красно-коричневый

Таблица 1-5 Термочувствительные краски «Термоиндекс»

Тип	Исходный цвет	Критическая температура при времени теплового воздействия 10 мин, °C	Приобретенный цвет
G-87	Розовый	80	Бледно-лиловый
E-102	Розовый	295	Светло-коричневый
GG-55	Лилово-розовый	115	Сине-фиолетовый
G-69	Светло-коричневый	310	Серый
E-94	Фиолетово-синий	140	Синий
G-97	Синий	315	Серый
B-80	>>	150	Зеленый
E-106	Красновато-оранжевый	240	Коричневый
G-75	Голубой	310	Бледно-красный
F-41	Коричнево-желтый	155	Ярко-зеленый
E-104	Светло-зеленый	300	Светло-коричневый
E-93	Синий	340	Темно-желтый
E-6	Красный	160	Зеленый
F-21	Белый	180	»
E-59	Светло-лиловый	185	Светло-зеленый
G-6	Красный	285	Желтовато-коричневый
		205	Кирпично-красный
		230	Коричневый
		245	Черный
		295	Серый
		335	Серо-зеленый
		210	Желто-коричневый
		225	Кирпично-красный
		235	Серый
		275	Темно-желтый
		290	Светло-коричневый
		285	Кирпично-красный
		370	Серо-коричневый
		440	Желтый
		625	Оранжевый
		320	Коричневый
		400	Желтовато-коричневый
		515	Серый
		560	Белый
		410	Светло-коричневый
		490	Желтый
		575	Оранжевый
		800	Зеленый

Таблица 1-6. Термоиндикаторы Чехословакии

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Синий
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	40	"
$\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	50	Зеленый
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Синий
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	60	Фиолетовый
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Зеленый	60	Синий
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Желтый
	Желтый	100	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	75	Пурпурный
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	80	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	120	Серый
$\text{Cu}(\text{пиридин})_2(\text{CNS})_4$	Зеленый	135	Желтый
	Желтый	220	Черный
$\text{Ni}(\text{пиридин})_4(\text{CNS})_2$	Синий	135	Зеленый
	Зеленый	210	Желтый
	Желтый	340	Коричневый
$[\text{Cr}(\text{урат})_6]\text{Cr}(\text{CN})_6$	Зеленый	140	"
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	140	"
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Желтый	140—150	Фиолетовый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3\text{12MoO}_3$	"	140—150	Черный
$\text{VO}_3(\text{NH}_4)$	Белый	150	Коричневый
	Коричневый	170	Черный
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]_{12}(\text{NH}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	180	Синий
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	190	Черный
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	200	Серый
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	Серый	200	Желтый
$\text{PO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	220	Фиолетовый
	Фиолетовый	270	Коричневый
	Коричневый	350	Черный
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Черный	220	Желтый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Фиолетовый	230	Синий
	Синий	280	Коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	250	"
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	"	260	"
$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	280	Серо-синий
	Серо-синий	400	Фиолетовый
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)\text{Mn}$	Фиолетовый	400	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-синий	500	Серо-синий

Таблица 1-7. Термоиндикаторы Польши

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6](\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	80	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	120	Темно-зеленый
$\text{Cr}[\text{Co}(\text{NH}_2)_2]_6 \cdot \text{Cr}(\text{CN})_6$	Зеленый	140	Желто-коричневый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3$	Желтый	140—160	Черный
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	180—210	Белый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	190	Голубой
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	200	Серый
$\text{V}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	Серый	200	Желтый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	Черно-красный	250	Желто-коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	"	260	"
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)\text{Mn}$	Фиолетовый	400	Белый
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{CNS})_2$	Зеленый	135 220	Желтый Черный
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	140 500	Синий Серый
$\text{VO}_3(\text{NH}_4)$	Белый	150 170	Коричневый Черный
$\text{P}_2\text{O}_7[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Серый	280 400	Серо-голубой Светло-фиолетовый
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{CNS})_2$	Голубой	135 210 340	Светло-зеленый Желтый Коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Желтый	140—150	Фиолетовый
$\text{PO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	220—230 280 210—220 250—270 320—350	Светло-голубой Коричневый Фиолетовый Коричневый Черный

Таблица 1-8. Термоиндикаторы Польши

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Бледно-голубой
$\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$	Желтый	50	Оранжево-красный
$\text{Cu}(\text{HgJ}_4)$	Темно-красный	70	Темно-желтый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	105	Бледно-коричневый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	90—95	Темно-голубой
$\text{CoSO}_4 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	155	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Красный	110	Синий
$\text{HgJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Оранжево-красный	140	Фиолетовый
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	130	Голубой
$\text{NiCl}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	150	Желтый
$\text{NiBr}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	155	"
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Голубой	160	Фиолетовый
NH_4VO_3	Белый	175	Бледно-коричневый
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Белый	185	Черный
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Оранжевый	200	Светло-желтый
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	280	Желтый
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	200	"
$\text{NiCO}_3 \cdot \text{NiO}$	Зеленый	227	Зеленый
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	"	230	Черный
CoC_2O_4	Светло-розовый	250	Черный
$\text{CuC}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Голубой	260	Темно-зеленый
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	"	265	Черный
CoCO_3	Фиолетовый	285	"
MnCO_3	Желтый	295	"
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot (1,3—1,8)\text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	320	"
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Желтый	330	"
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	355	"
CdCO_3	Белый	355	"
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Розовый	365	"
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Белый	375	Розовый
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	400	Коричневый
		400	"
		410	Желтый
			Черный

Таблица 1-9. Термоиндикаторы Румынии

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	45	Синий
$\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Зеленый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	100	Голубой
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	120	Синий
CdCO_3	Белый	130	Коричневый
$(\text{VO}_3\text{NH}_4)_3$	"	165	"
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6\text{H}_6]_{12}(\text{NH}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	190	Синий
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Розовый	220	Черный
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	235	"
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Черный	285	Желтый

Таблица 1-10.

Первая серия (карандаши синего цвета)

Состав	Номер карандаша				
	В-1	В-2	В-3	В-4	В-5
Парафин	36,00	38,30	19,15	57,45	—
Стеариновая кислота	3,60	38,30	57,45	19,15	3,41
Воск	4,60	3,85	3,85	3,85	10,20
Дибутилфталат	37,00	—	—	—	—
Окись цинка	18,00	19,15	19,15	19,15	17,45
Фенил-2-нафтиламин	—	—	—	—	68,50
Метиленблау	0,8	0,4	0,4	0,4	0,44
Температура плавления, °C	40	45	50	55	60

Вторая серия (карандаши зеленого цвета)

Состав	Номер карандаша					
	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7
анифоль	—	—	—	67,20	62,20	57,50
парафин	57,25	—	—	—	—	—
Воск	3,77	76,62	41,70	7,60	7,60	7,60
Сера	—	—	—	5,30	10,30	15,30
Галовакс	—	—	33,20	—	—	—
Стеариновая кислота	19,75	3,85	8,00	—	—	—
Окись цинка	18,85	19,15	16,70	19,15	19,15	19,15
Малахитовая зелень	0,38	0,38	0,40	0,75	0,75	0,75
Температура плавления, °C	65	70	75	80	85	90

Третья серия (карандаши красного цвета)

Состав	Номер карандаша					
	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7
Канифоль	—	—	—	67,20	62,20	57,50
Парафин	57,25	—	—	—	—	—
Воск	3,77	76,62	41,70	7,60	7,60	7,60
Сера	—	—	—	5,30	10,30	15,30
Галовакс	—	—	33,20	—	—	—
Стеариновая кислота	19,75	3,85	8,00	—	—	—
Окись цинка	18,85	19,15	16,70	19,15	19,15	19,15
Малахитовая зелень	0,38	0,38	0,40	0,75	0,75	0,75
Температура плавления, °С	65	70	75	80	85	90

Исследования по разработке термочувствительных соединений были проведены в Польше, Румынии, Чехословакии. В результате этих работ были созданы наборы термоиндикаторов.

В Польше термоиндикаторы выпускаются в виде термочувствительных красок и карандашей в Лодзи. В Чехословакии термоиндикаторы разрабатываются и выпускаются Институтом чистых веществ в Брно. В Румынии термоиндикаторы выпускаются рядом научно-исследовательских институтов.

В табл. 1-6 приведены термоиндикаторы, выпускаемые в Чехословакии, в табл. 1-7 и 1-8 — термоиндикаторы, разработанные в Польше (помимо приведенных в табл. 1-3), в табл. 1-9 — набор термочувствительных карандашей, созданный в одном из институтов Румынии.

В Советском Союзе после войны в ряде институтов были начаты изыскательские работы по созданию отечественных термоиндикаторов.

В 1946—1947 гг. в Центральном научно-исследовательском институте заменителей кожи разрабатывались «температурные карандаши» плавления. Для определения температуры на горячую поверхность наносился штрих карандашом; если температура была выше или равна критической, то карандаш плавился и оставлял на поверхности окрашенный след; если температура оказывалась ниже критической, то следа не было. Были разработаны три серии карандашей: от 40 до 60,

от 60 до 90 и от 130 до 160°C (табл. 1-10); создано приспособление для их изготовления и выпущена небольшая партия.

На каждом карандаше имелась этикетка с указанием температуры плавления. Карандаши были опробованы в лаборатории ЦНИИКЗ, на резиновом заводе КИП и Кировском комбинате искусственной кожи, но промышленный выпуск не был налажен.

В ЦНИИТМАШ в 1949—1950 гг. под руководством чл.-корр. АН СССР И. А. Одингa были разработаны и применялись термочувствительные краски и карандаши, изменяющие цвет при температурах 55—620 °С. Термокраски наносились на фильтровальную бумагу, пропитанную лаком, полосы которой наклеивались на испытываемый объект. Штрихи термокарандашами наносились непосредственно на горячую поверхность. Для измерения температур на деталях, подвергаемых мгновенному нагреву (за 8—12 сек) и нагреваемых за 5— 10 мин, было создано по семь термоиндикаторных карандашей (табл. 1-11 — 1-13).

В 1950—1951 гг. сотрудниками Технологического института имени Ленсовета под руководством чл.-корр. АН СССР А. А. Гринберга также разрабатывались термокарандаши. В качестве термочувствительных пигментов применялись комплексные соединения, в качестве наполнителей — окись алюминия, окись цинка, мел, в качестве связующего—жир, парафин, воск (табл. 1-14).

На кафедре общей химии Ленинградского политехнического института имени М. И. Калинина к 1957 г. под руководством проф. С П. Гвоздова были предложены соединения для изготовления термочувствительных карандашей. Опытные образцы из 31 карандаша были изготовлены и опробованы в лаборатории (табл. 1-15).

Т. Е. Алексовской и И. А. Ковригиной были разработаны две термокраски для приближенного определения температурного поля.

Таблица 1-11. Термочувствительные краски

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	55	Синий
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	„	65	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	„	80	Пурпурный
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Зеленый	100	Фиолетовый

Таблица 1-12 Термочувствительные карандаши для нагрева за 8—12 сек

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Красно-фиолетовый	195	Синий
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	245	Коричневый
NiCO_3	Зеленый	270	Желтый
		370	Черный
PbCO_3	Белый	415	Желтый
CdCO_3	"	415	Коричневый
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	"	440	Желтый
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$	Желтый	465	Черный

Таблица 1-13. Термочувствительные карандаши для нагрева за 5—10 мин

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фиолетовый	170	Синий
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	190	Желтый
FeC_2O_4	Желтый	210	Темно-коричневый
PbCO_3	Белый	310	Коричневый
NH_4VO_3	"	400	Черный
BiONO_3	"	520	Оранжевый
NH_4CoPO_4	Синий	620	Серый

Таблица 1-14. Набор термокарандашей

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$	Желтый	40	Оранжевый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	60	Голубой
$[\text{HgJ}_4] \text{Cu}$	Красный	80	Коричневый
		180	Желтый
		360	Серо-черный
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	100	Сиреневый
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Голубой	120	Желтый
HgJ_2	Красный	160	Белый
$\text{Cu} [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Голубой	200	Темно-зеленый
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сиреневый	220	Синий
$\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \text{K}_2\text{Na}$	Желтый	250	Темно-серый
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2 (\text{NO})_2 \text{Ni} (\text{CH}_3)_2 \times$	Красный	300	Желтый
$\times \text{C}_2 (\text{NOH})_2$			
CdCO_3	Белый	350	"
$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	Синий	370	"
	Фиолетовый	400	Серый
$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$		550	Белый
HgO	Желтый	450	"
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$	Красный	500	"
Голландская сажа	Черный	580	"

Первая термокраска позволяет определить температуру от 500 до 1000 °C с точностью ± 50 °C, термокраска № 2 — в интервале 300— 800 °C с той же точностью.

Термокраска № 1. Исходный цвет темно-оранжевый.

Температура нагрева, °C	Приобретённый цвет
500	Коричневый
600	Бежевый
700	Светло зеленый
800	Зеленый
900	Темно-зеленый
1000	Черный

В качестве термочувствительных пигментов использовались Fe_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CoCO_3 ; в качестве наполнителей $\text{Ba}(\text{OH})_2$, SiO_2 , Na_2CO_3 ; в качестве связующего жидкое калиевое стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot 2.6\text{SiO}_2$.

Таблица 1-15. Набор термокарандашей

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Синий
$\text{Ag}_2 [\text{HgJ}_4]$	Желтый	50	Оранжевый
$\text{Cu}_2 [\text{HgJ}_4]$	Красный	71	Черный
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	75	Голубой
$\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	То же	155	Фиолетовый
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	90	"
$\text{Co} (\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	110	"
HgJ_2	Красный	130	Синий
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	150	Желтый
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	То же	155	"
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	" "	160	Фиолетовый
$\text{Cu} (\text{OH})_2$	Синий	175	Синий
$(\text{NH}_4) \text{VO}_3$	Белый	185	Черный
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	200	Коричневый
$(\text{NH}_4) \text{Cr}_2\text{O}_7$	Оранжевый	200	Желтый
$\text{Cd} (\text{OH})_2$	Белый	225	Зеленый
$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Синий	230	Коричневый
NiCO_3	Зеленый	250	Серо-черный
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$	"	200	Светлый серо-зеленый
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	265	Темно-зеленый
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$	Зеленый	295	Темно-красный
CoCO_3	Фиолетовый	320	Черный
MnCO_3	Светло-коричневый	330	"
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	345	"
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Светло-желтый	355	"
CdCO_3	Белый	375	Коричневый
CoC_2O_4	Розовый	375	"
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Белый	400	Черный
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Светло-розовый	400	"
NiC_2O_4	Светло-голубой	410	"
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Белый	410	"
		450	Коричневый

Термокраска № 2. Исходный цвет ярко-оранжевый.

Температура нагрева, °С	Приобретенный цвет
300	Оранжевый
400	Бежевый
500	Хаки
600	Светло-зеленый
700	Зеленый
800	Ярко-зеленый

В качестве термочувствительных пигментов использовались Pb_3O_4 , $K_2Cr_2O_7$ и $CoCO_3$. Наполнители и связующее те же.

Большая плодотворная работа по созданию отечественных термоиндикаторов ведется, начиная с 1947 г. в МХТИ имени Д. И. Менделеева на кафедре технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий под руководством Н. С. Рассудовой. В результате этих исследований создано несколько наборов термочувствительных красок и карандашей, три из которых были освоены промышленностью и выпускались с 1958 г. Ярославским заводом «Свободный труд» (табл. 1-16—1-18).

Таблица 1-16. Набор термоиндикаторных карандашей № 1

№ термо-карандаша	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
140	Розовый	140	Черный
200	Сиреневый	200	Синий
250	Зеленый	250	Коричневый
300	Охристый	300	Красно-коричневый
320	Лиловый	320	Бежевый
340	Оранжевый	340	Коричневый
390	Голубой	390	Бежевый
440	Белый	440	Коричневый
490	Голубой	490	Бежевый
530	Розовый	530	Белый
600	Зеленый	600	"

Данный набор предназначался для измерения температуры быстро нагревающейся поверхности. След карандаша, нанесенный на нагретую поверхность, изменял свой первоначальный цвет за 1 —10 сек. Точность измерения температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$.

Таблица 1-17. Набор термоиндикаторных карандашей № 2.

№ термо-карандаша	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
230	Светло-зеленый	230	Бежевый
240	Темно-зеленый	240	Белый
250	Сиреневый	250	>>
260	Желтый	260	Красно-коричневый
270	Фиолетовый	270	Бежевый
280	Красный	280	Белый
300	Розовый	300	>>
470	Сине-зеленый	470	Светло-серый
480	Голубой	480	Белый
490	Сине-зеленый	490	Оранжевый
500	Черный	500	>>

Этот набор карандашей предназначался для измерения температуры поверхности, нагревающейся за 2— 4 мин. Штрих наносился на подогретую поверхность (40—60 °С); точность измерения составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Наиболее стабильным является первый температурный переход. Воспроизводимость результатов при втором и третьем температурном переходах средняя (табл. 1-18).

Однако термоиндикаторы не получили широкого применения, так как в то время еще не были изучены их свойства и особенности применения, в частности недостаточно акцентировалось внимание исследователей на зависимости критической температуры от времени тепло-вото воздействия. Это повлекло за собой грубые ошибки при измерениях термоиндикаторами. Например, термокраска № 16, которая по данным должна была менять свой цвет при температуре $470 \pm 10^\circ\text{C}$, на самом деле меняла окраску (с оранжевой на желто-розовую) при 305°C при более длительном времени теплового воздействия. Поскольку исследований, позволяющих объяснить эту зависимость, проведено не было и информация о правильном применении термоиндикаторов отсутствовала⁴, они снискали славу «некорректного» метода измерения температуры и не находили сбыта.

⁴ Первые работы, посвященные этому вопросу, появились лишь в 1962 г.

Таблица 1-18 Набор термочувствительных красок.

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет	№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
1a	Светло-розовый	45	Голубой	6a	Кремовый	255	Темно-бежевый
		250	Коричневый			330	Темно-коричневый
		600	Черный				
3	Оранжевый	85	Серый	10	Желтый	280	Красно-коричневый
		540	Желто-розовый				
4	Светло-зеленый	120	Фиолетовый	6b	Белый	340	Бежевый
		260	Коричневый			320	"
		610	Серо-белый			380	Коричневый
2a	Сиреневый	180	Синий	15	Оранжевый	285	Серый
		300	Коричневый			470	Желто-розовый
		600	Серо-голубой				
8	Зеленый	230	Коричневый	14	Розовый	300	Бежевый
		600	Черный			510	Белый

В 1962 г. завод «Свободный труд» прекратил выпуск указанных наборов термоиндикаторов.

Кроме того, выпускаемые наборы термоиндикаторов не представляли собой равностепенного ряда по критическим температурам, что не позволяло производить измерения с достаточной точностью, поскольку фактическая точность метода (как будет показано ниже) определяется этим интервалом температур.

Растущая потребность промышленности в надежных и общедоступных методах измерения температуры и, в первую очередь, бурно развивающиеся радиоэлектроника, авиационная и ракетная техника заставили вернуться к вопросу использования метода термопокровов. Для определения температурных полей на летательных аппаратах, их моделях, в сложных электронных блоках и т. п.

Предварительные исследования термочувствительных красок из набора, выпущенного заводом «Свободный труд», показали, что они могут быть использованы для измерений температур на летательных аппаратах в электронных схемах, так как имеют ряд достоинств по сравнению с другими методами измерения температур с

точки зрения экономичности и быстроты применения. При правильной расшифровке результатов измерений (по предварительно проведенной градуировке) термопокрытия обладают вполне достаточной точностью $\pm(3...5)^\circ\text{C}$. Поэтому были начаты работы по созданию и детальному исследованию новых наборов термочувствительных покрытий. Выпуск одного из наборов термочувствительных красок, разработанного под руководством Н.С. Рассудовой и исследованного автором, был начат на Рижском лакокрасочном заводе в 1968 г. При разработке этого набора учитывалось следующее. Паспортная точность каждого отдельно взятого термочувствительного покрытия колеблется от ± 2 до $\pm 5^\circ\text{C}$. С такой точностью можно измерить температуру, непосредственно наблюдая за покрытием при нагревании. В большинстве же практических случаев это невозможно. Поэтому для измерения температуры термопокрытиями на интересующий участок поверхности наносят ряд индикаторов, температуры перехода которых охватывают весь ожидаемый диапазон нагревания. После окончания эксперимента (Производится осмотр этих участков. Имевшая место температура будет лежать между критическими температурами покрытия, изменившего окраску, и того, цвет которого остался неизменным. Таким образом, фактическая точность измерений температуры термоиндикаторами определяется интервалом между критическими температурами соседних термокрасок набора. Поэтому основная задача при разработке новых термочувствительных покрытий состоит в том, чтобы создать набор, критические температуры термоиндикаторов которого равномерно возрастали бы, отличаясь друг от друга на возможно меньшую величину.

Выпускаемый набор включает 34 термочувствительных покрытия (табл. 1-19). В таблице для каждой термочувствительной краски даны условный номер, паспортные критические температуры при давлениях 760 и 41 *мм рт. ст.*, исходный и конечный цвета. Для измерения температур выбирались лишь четкие цветовые переходы термоиндикаторов со стабильными и хорошо воспроизводимыми значениями критической температуры. Так как более контрастным является первый переход, то почти для всех термопокрытий использовались первые переходы, лишь для № 30 и 230 — первый и второй переходы⁵. Таким образом, для измерения температур используются 36 переходов, охватывающие диапазон 45—825 $^\circ\text{C}$ при давлении 760 *мм рт. ст.* и 35—860 $^\circ\text{C}$ при давлении, меньшем 406 *мм рт. ст.*, с интервалом между

⁵ В таблице и на графиках вторые переходы термокрасок обозначены № 30* и 230*. В случае необходимости можно отградуировать большинство термокрасок и на вторые переходы, как показано в табл. 1-18.

Таблица 1-19. Серийный набор термочувствительных красок.

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура при времени теплового воздействия $\tau_q = 2,5$ мин, °С		Приобретенный цвет
		при давлении 760 мм рт. ст.	при давлении 41 мм рт. ст.	
1a	Светло-розовый	45	35—40	Голубой
17	"	55	35—40	"
31	Розовый	70	50	Зеленый
46	Светло-зеленый	74	60	Голубой
32	Светло-розовый	85—90	60	Ярко-голубой
13	Светло-зеленый	90	105	Светло-коричневый
50	Розовый	110	80	Фиолетовый
4	Зеленый	125—130	100	"
30	Желтый	130	100	Оранжевый
19	Бирюзовый	145	150—155	Коричневый
5	Фиолетовый	150	160	Черный
29	Светло-розовый	175	155—160	Светло-коричневый
2a	Сиреневый	180	170	Синий
6	Светло-зеленый	190	190	Черный
18	Бирюзовый	205	210—215	Розовый
230	Зеленый	220	210	Бежевый
240	Бирюзовый	225	190	Белый
8	Зеленый	240	220	Коричневый
320	Лиловый	250	250	Бежевый
35	Светло-розовый	280	270	Темно-бежевый
10	Сиреневый	280	320	Черно-синий
33	Бледно-сиреневый	320	285	"
26	Сиреневый	350	335	"
12	Синий	370	370	Бежевый
66	Белый	390	385	"
230*	Бежевый	400	430	Белый
470	Сине-зеленый	440—450	480—490	Серо-белый
47	Горчичный	470	570	Желтый
15	Оранжевый	470	500	Серый
480	Голубой	480	550—560	Серо-белый
490	Сине-зеленый	515	515	Бежевый
14	Ярко-розовый	550	605	Белый
52a	Черный	555	555	Темно-зеленый
30*	Оранжевый	570	590	Белый
7	Бледно-зеленый	690	690	Ярко-зеленый
100	Сиреневый	830	860	Светло-фиолетовый

соседними значениями температур перехода 5—25 °С до 250°С, с интервалом 20—50 °С до 590 °С и с интервалом 100—135 °С до 825 °С.

Приведенные цифры свидетельствуют о том, что, несмотря на значительные преимущества этого набора перед предшествующими, критические температуры соседних термокрасок различаются все же на величину, большую 5°С (5°С берутся за оптимальный градиент критических температур соседних термопокрытий набора, так как точность их градуировки составляет именно эту величину).

С целью усовершенствования набора были разработаны дополнительно 13 образцов термоиндикаторных красок на 15 температурных переходов, что значительно повышает точность измерений в интервале 100—200 °С. Эти термопокрытия еще не выпускаются Рижским лакокрасочным заводом, поэтому, помимо табл. 1-20, где указаны критическая температура и изменения цвета, в табл. 1-21 приведены составы этих термочувствительных покрытий.

Термочувствительные покрытия № 1—3 этого набора, изменяющие свою окраску вследствие плавления составляющих компонентов, имеют постоянные температурно-временные характеристики (см. ниже), что упрощает измерение температуры. В связи с этим в последнее время ведутся интенсивные работы по созданию термоиндикаторов подобного типа. Под руководством С. М. Казаковой разработаны еще 32 термоиндикатора, работающих по этому принципу (табл 1-22).

Термоиндикаторы плавления, появившиеся в 50-х годах, выпускают за рубежом достаточно широко, перекрывая значительный температурный диапазон 38—1650 °С.

Таблица 1-20. Дополнительный набор термокрасок

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура при $\tau_q = 2,5 \text{ мин.}$, °С	Приобретенный цвет
1д	Белый	98	Зеленый
2д	"	105	Черный
3д	Светло-зеленый	120	Темно-зеленый
8д	Желтый	140	Зеленый
4д	Оранжевый	140	Красный
5д	Бледно-сиреневый	150	Черный
6д	Белый	155	Желтый
7д	"	160	Черный
11д	"	160	Желтый
8*д	Желтый	165	Черный
10д	Бирюзовый	175	"
14д	Розовый	185	Коричневый
11*д	Белый	190	Темно-зеленый
12д	Малиновый	195	Черный
13д	Белый	200	Темно-коричневый

Таблица 1-21. Рецептура дополнительного набора термокрасок

№ термо-краски	Состав	Содержание, %	ГОСТ
5д	Кобальт углекислый основной	17,1	5407-50
	Двуокись титана	12,0	2504-65
	Тиомочевина	10,9	6344-56
	10%-ный лак на основе поливинилбутирала	60,0	—
6д	Углекислый кадмий	16,65	6261-52
	Тиомочевина	6,65	6344-56
	Барий сернокислый	8,35	3158-46
	10%-ный лак на основе СВХ-40	60,0	10-005-62
7д	Свинец азотнокислый	30,8	4236-48
	Окись цинка	15,2	—
	10%-ный лак на основе СВХ-40	54,0	10-005-62
8д	Аммоний фосфорно-молибденовокислый	41,7	4455-55
	Окись цинка	8,3	—
	10%-ный лак на основе ВХВД	50,0	10-005-62
9д	Кобальт лимоннокислый	36,9	ТУ ГКХ 1495-61
	Двуокись титана	3,7	2504-65
	Барий сернокислый	9,0	3158-46
	10%-ный лак на основе БМК-5	50,0	ТУ МХП 2473-51
10д	Пигмент зеленый фталоцианиновый	1,3	10262-62
	Окись цинка	26,0	—
	Барий сернокислый	13,0	3158-46
	10%-ный лак на основе ВХВД	60,0	10-005-62
12д	Лак красный 2СМ	0,3	Опытная партия НИОПИК
	Окись цинка	26,5	—
	Барий сернокислый	13,2	3158-46
	10%-ный лак на основе СВХ-40	60,0	10-005-62
13д	Аммоний вольфрамовокислый	36,4	ВТУ МХП 2076-49
	Окись цинка	9,1	—
	10%-ный лак на основе ВХВД	54,5	10-005-62
14д	Кобальт аммоний фтористый	42,6	ВТУ № РУ-2081-54
	Окись цинка	8,0	—
	10%-ный лак на основе СВХ-40	49,4	10-005-62

Таблица 1-22. Набор термочувствительных покрытий с плавлением компонентов

№ термо-покрытия	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
ТП-36	Светло-розовый	36	Оранжевый
ТП-44	Светло-зеленый	44	Зеленый
ТП-52	Светло-голубой	52	Синий
ТП-60	Светло-розовый	60	Красный
ТП-67	Розовый	67	•
ТП-79	Светло-зеленый	79	Зеленый
ТП-79	Светло-голубой	79	Синий
ТП-86	Светло-коричневый	86	Красный
ТП-90	Светло-голубой	90	Синий
ТП-95	Светло-зеленый	95	Зеленый
ТП-97	Розовый	97	Красный
ТП-98	Белый	98	Зеленый
ТП-107	•	107	Черный
ТП-107	Светло-зеленый	107	Зеленый
ТП-109	Белый	109	Бесцветный (прозрачный)
ТП-116	Светло-голубой	116	Зеленый
ТП-122	Розовый	122	Красный
ТП-123	Голубой	123	Синий
ТП-126	Голубой	126	Синий
ТП-130	Светло-зеленый	130	Зеленый
ТП-134	Светло-оранжевый	134	Красный
ТП-144	Розовый	144	•
ТП-148	•	148	Светло-коричневый
ТП-155	Желтый	155	Оранжевый
ТП-167	Белый	167	Зеленый
ТП-172	Розовый	172	Красный
ТП-179	•	179	•
ТП-182	Светло-зеленый	182	Зеленый
ТП-193	Светло-розовый	193	Оранжевый
ТП-213	Белый	213	Желтый
ТП-223	Розовый	223	Красный
ТП-254	Белый	254	Бесцветный (прозрачный)

Фирма *Tempil Corp.* выпускает три вида индикаторов плавления:

«Темпилстикс» — термоиндикаторные карандаши плавления на 86 рабочих температур от 38 до 1375 °С. Штрих карандашом наносится в момент работы, и если температура ниже критической, он оставляет сухой след, если выше — жидкую черту.

«Темпилак» — термоиндикаторный лак плавления на 80 температур от 45 до 1375 °С в упаковке для нанесения кистью и на 40 температур в аэрозольной упаковке для распыления (38—345 °С), причем температуры соседних видов набора различаются на 2—5 °С. Лак наносится на холодную (Поверхность в виде тонкой матовой пленки. По достижении поверхностью критической температуры пленка, плавясь, становится глянцевой).

«Темпилпеллетс» — термоиндикаторные таблетки плавления на 94 рабочих температуры от 38 до 1650 °С. Таблетки помещаются на рабочую поверхность до нагрева; появление на линии контакта первых признаков расплавления свидетельствует о достижении поверхностью критической температуры.

В Чехословакии выпускается 17 видов термомелков (термокарандашей плавления торговой марки *Vuska*. Длина карандаша 120 мм, диаметр 8—9 мм. Одним карандашом может быть нанесено 2000 отметок. Карандаши перекрывают интервал температур 70-1050 °С с точностью измерения ~1%. Приводим температуры плавления карандашей этого набора: 69, 118, 130, 176, 265, 320, 390, 525, 555, 605, 690, 730, 770, 800, 835, 880 и 1050 °С. В Советском Союзе в настоящее время термоиндикаторы плавления серийно не выпускаются.

Жидкие кристаллы впервые обнаружил австрийский ботаник Рейнитцер. Немецкий физик Леман показал, что жидкокристаллическое состояние является самостоятельным термодинамическим состоянием вещества (состояние, промежуточное между жидкой и твердой фазами). Жидкие кристаллы отличаются от обычных жидкостей оптической анизотропией, электрическими и магнитными свойствами, изменением цвета под действием изменения температуры и другими свойствами. Уже к 1908 г. было синтезировано около 260 жидкокристаллических соединений. В настоящее время известно около 3 000 веществ, образующих жидкие кристаллы.

Жидкие кристаллы холестеринového типа, пригодные для индикации температуры, были разработаны в конце 50-х годов в научно-исследовательской лаборатории американской фирмы *Westinghouse* под руководством Д. Фергасона. Им был получен набор цвето-чувствительных жидких кристаллов, действующих в диапазоне температур от —20 до + 350 °С, который выпускается под названием «Спектротерм» (*Spectro-therm*) этой фирмой, а также американской фирмой *Vari Light Corp.*

К 1965 г. в аэрокосмическом отделении фирмы Боинг У. Вудманси создал жидкостно-кристаллическую смесь, отличную по составу от кристаллов Фергасона, но с близкими оптическими свойствами. При незначительном изменении температуры

смесь мгновенно меняет цвет. Было разработано пять образцов жидких кристаллов, работающих в диапазоне разностей температур 1,1 и 5,5 °С.

В Советском Союзе работы по созданию жидких кристаллов ведутся в Ивановском Государственном медицинском институте под руководством И. Г. Чистякова. К настоящему времени созданы жидкие кристаллы, пригодные для индикации температур от 18 до 120 °С.

Люминоформы начали применять для индикации температуры в 50-е годы. Первые фотолюминесцентные пигменты были разработаны в Германии в 1940—1942 гг. В 1945 г. впервые оговорен был способ получения флуоресцентных пигментов в США. В последующие годы их разработка и производство развивались быстрыми темпами. В Англии и Франции люминофоры появились позже. Значительно развито производство люминофоров в Японии. Американская компания *Eastman Kodak* выпускает ряд люминофоров на достаточно широкий температурный интервал с высокой чувствительностью: при изменении температуры на 1 °С яркость свечения меняется на 20%. Американская фирма *U.S. Radium* выпускает люминофоры, перекрывающие диапазон температур 25-400 °С. Их чувствительность также высока. Например, $D^{п\alpha}$ одного из них, работающего в диапазоне 25—70 °С, 25%-ное падение яркости свечения соответствует изменению температуры на 1 °С.

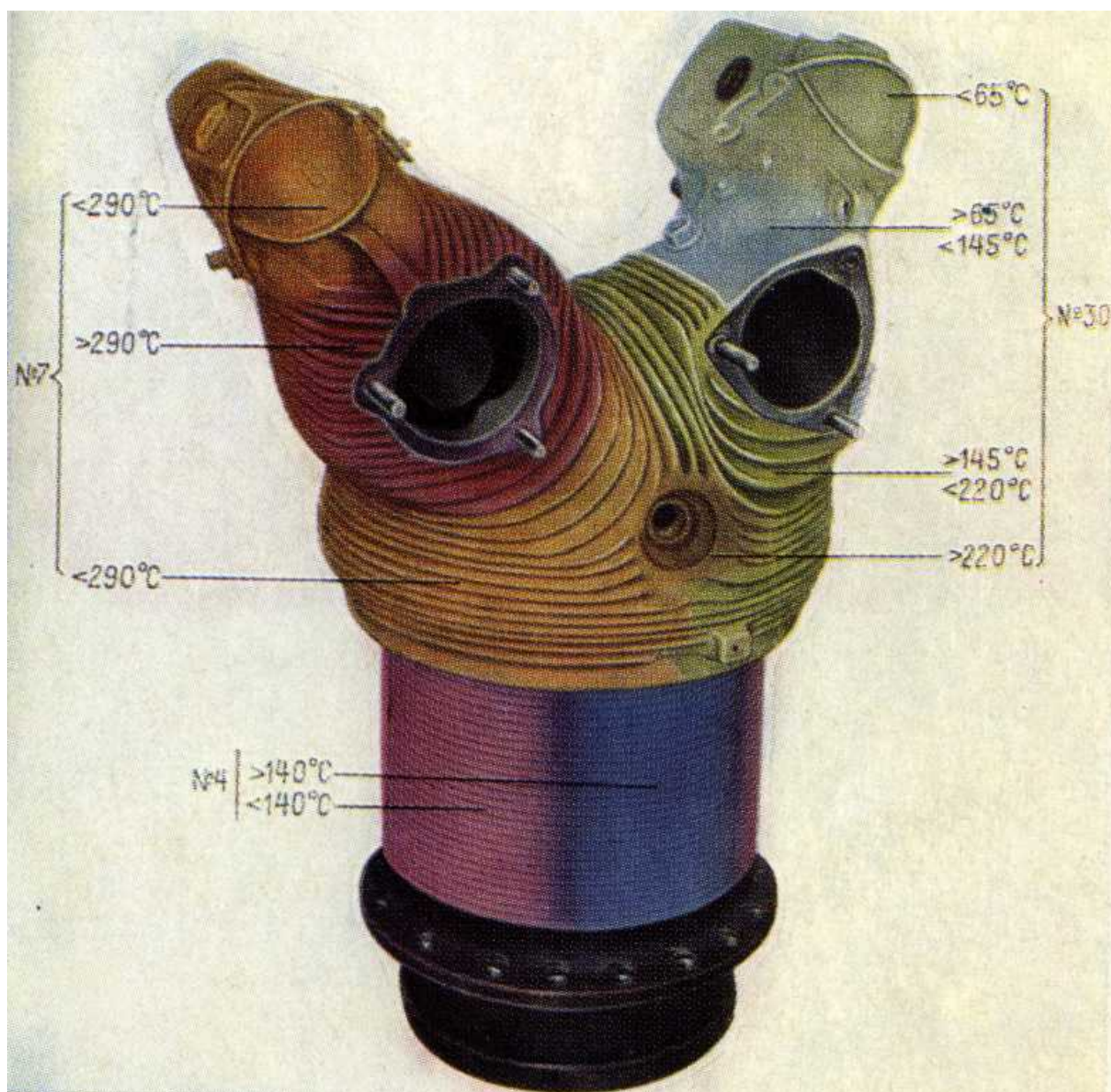
Высокая чувствительность этого типа термоиндикаторов, их безинерционность является несомненным достоинством люминофоров. Однако по сравнению с другими приведенными типами они имеют существенные недостатки:

а) необходимость облучения покрытия ультрафиолетовым светом, что само по себе не вызывает трудностей, но требует наличия источника ультрафиолетового излучения;

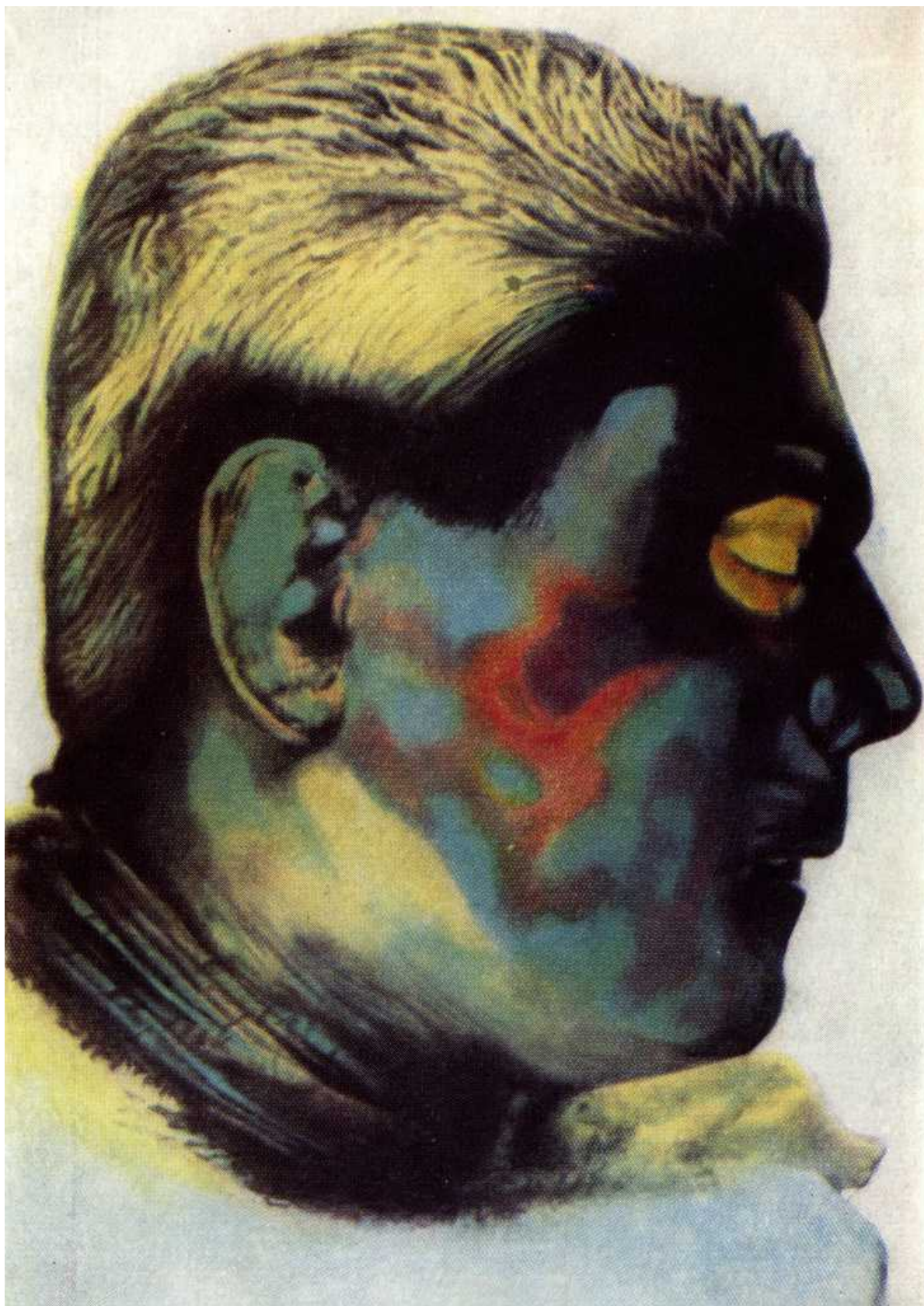
б) необходимость поддержания постоянной интенсивности потока возбуждения, так как яркость свечения люминофора зависит от возбуждения;

в) необходимость фиксировать изменение свечения на пленке, поскольку люминофоры являются обратимыми термоиндикаторами, что также требует применения дополнительной аппаратуры.

Иллюстрации.



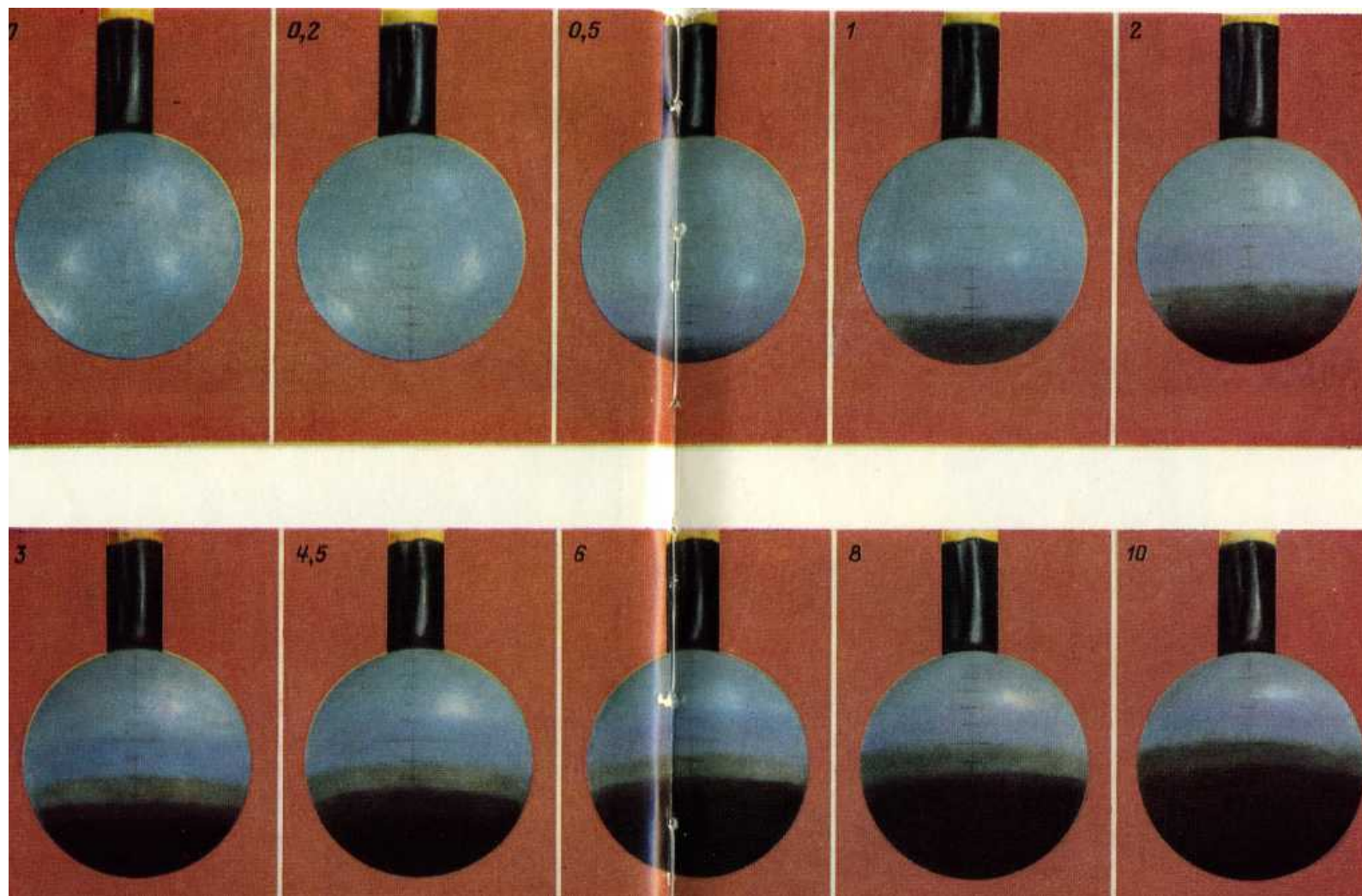
Поле температур на блоке цилиндров двигателя.



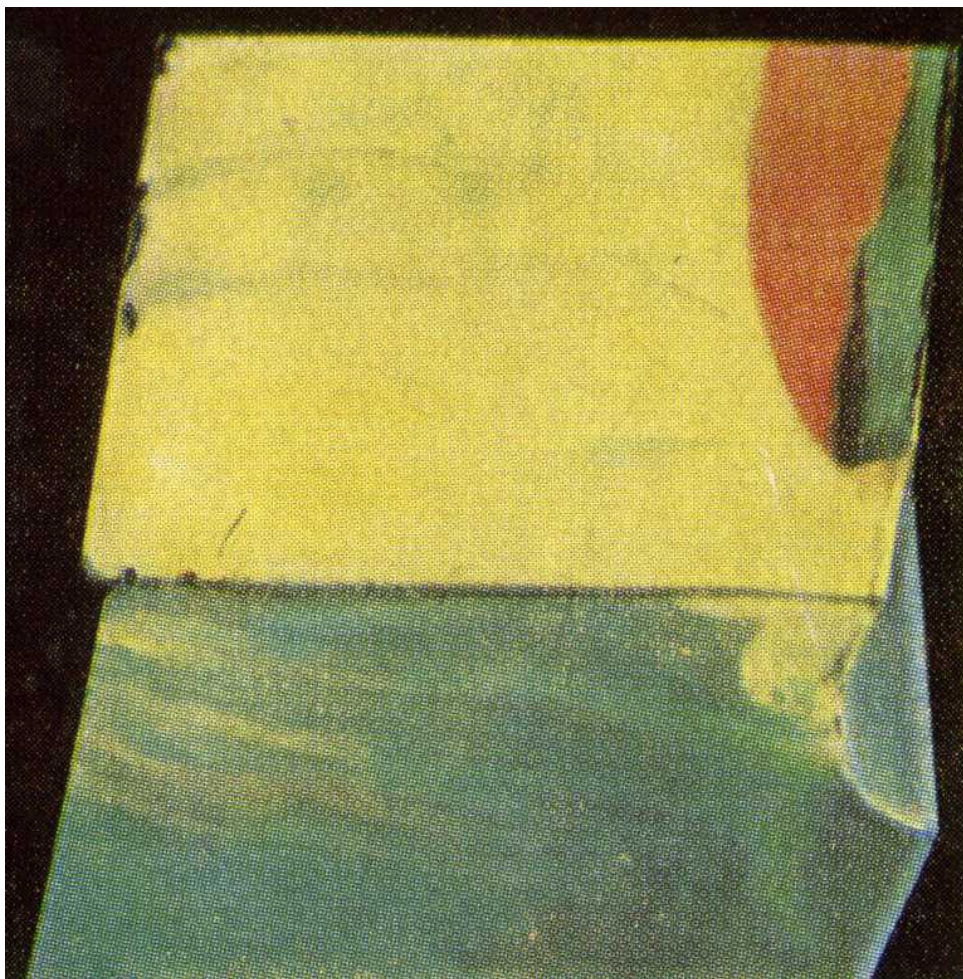
Термограмма лица человека, полученная при помощи жидких кристаллов.



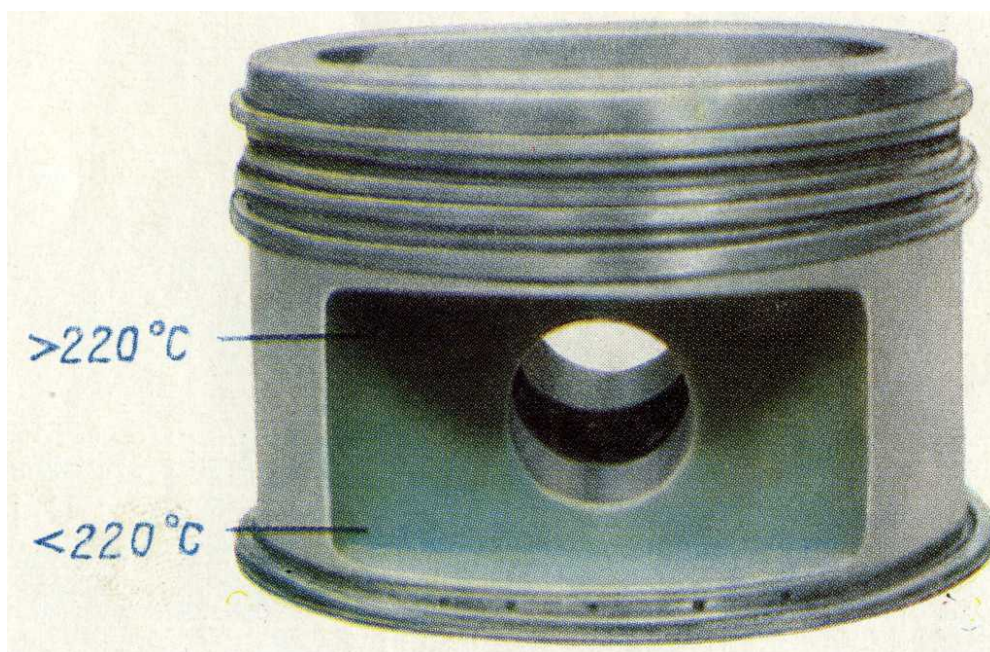
Термограмма кисти человека.



Изменение во времени окраски термоиндикатора на калибровочной сфере во время испытаний в аэродинамической трубе. Цифры – время испытания.



Поле температур на резце.



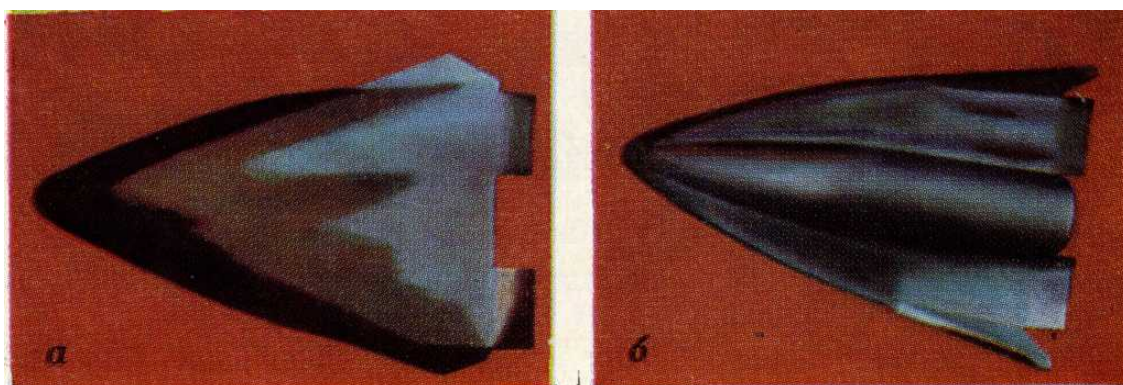
$>220^{\circ}\text{C}$

$<220^{\circ}\text{C}$

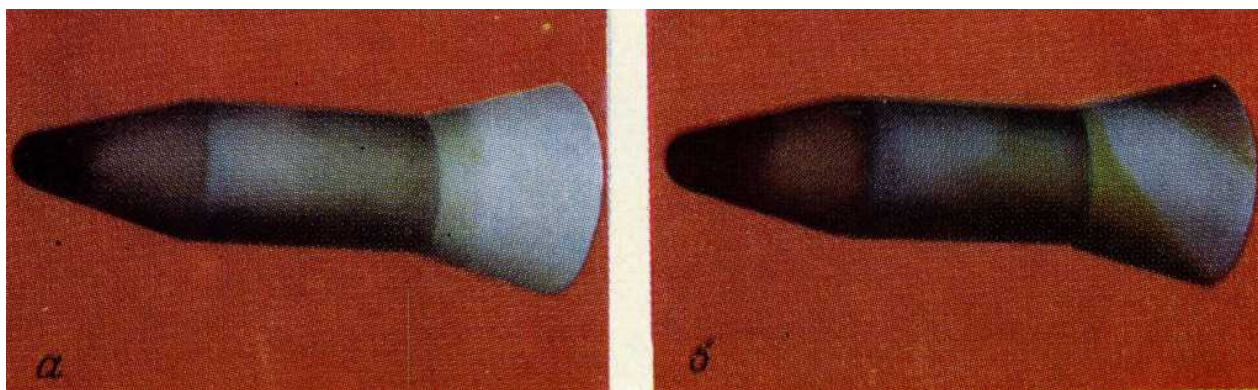
Распределение температур на поршне.



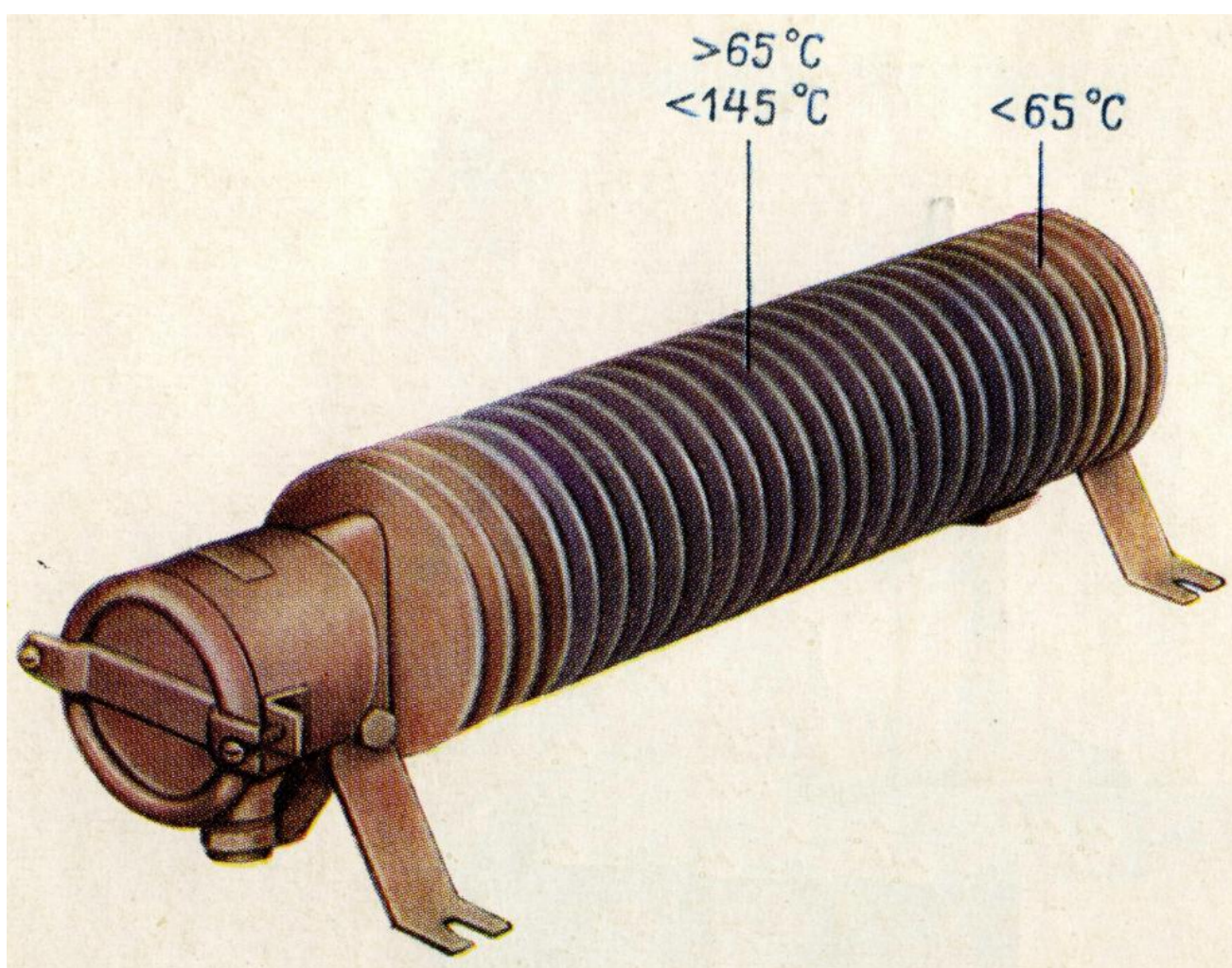
Предупреждающая надпись термолаской на теплообменнике.



Модель гиперзвукowego планера. а – внутренняя, б – наружная поверхности



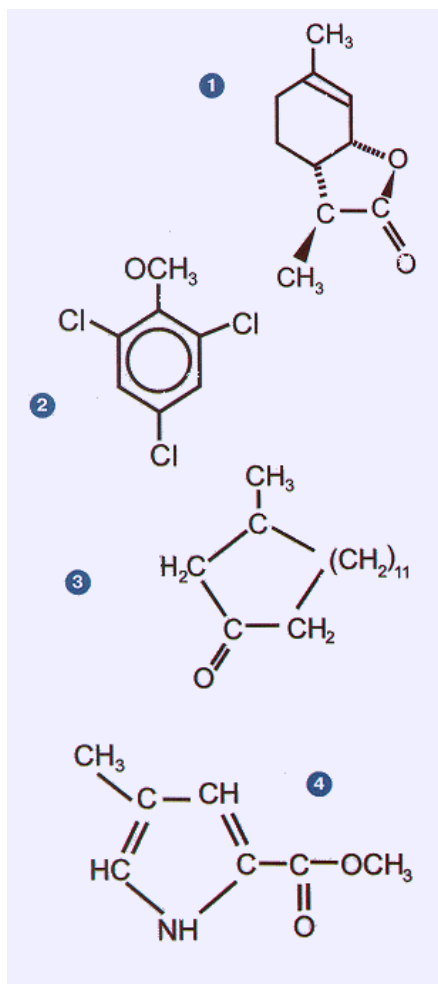
Модель баллистической головки после окончания эксперимента. а – угол атаки 0° , б – угол атаки 5° .



Распределение температур на поверхности калорифера.

Ну и запах!

И.А.Леенсон



Многие, особенно новички и неспециалисты, считают, что химия – это когда "гремит, блестит и сверкает". Так написал в своей книжке "Опыты без взрывов" Ольгерт Ольгин. "А также, когда воняет", – добавляют авторы книги "Мировые рекорды в химии". Действительно, нос химика-синтетика, работающего в большой лаборатории, ежедневно подвергается серьезным испытаниям. Ведь некоторые вещества уже в ничтожно малых количествах способны выгнать человека из комнаты. Какие же вещества имеют самый неприятный запах и к каким человеческий нос наиболее чувствителен?

Считают, что человек более чувствителен к неприятным запахам. Например, свободная масляная кислота, как и все карбоновые кислоты

с небольшим числом атомов углерода, отвратительно пахнет; поэтому, когда масло портится, выделяются масляная и другие кислоты, придающие ему неприятный (прогорклый) запах и вкус. А вот другой пример. Чеснок и лук резко пахнут потому, что выделяют сернистые соединения: чеснок – в основном диаллилдисульфид ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) и аллицин (от латинского названия чеснока *Allium sativum*) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, лук – аллилпропилдисульфид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. На самом деле в чесноке и луке этих

соединений нет, но есть много аминокислоты цистеина с сульфгидрильными группами -SH. При разрезании чеснока или лука эти аминокислоты под действием ферментов превращаются в пахучие дисульфиды. В луке заодно образуется тиопропиональдегид-S-оксида $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=S=O}$, сильный лакриматор, вызывающий слезотечение. Эти дисульфиды обладают редкой особенностью. Многие замечали, что от запаха лука или чеснока почти невозможно избавиться: не помогает ни чистка зубов, ни полоскание рта. А дело в том, что эти соединения образуются в легких! Дисульфиды, проникнув из пищи в стенки кишечника и далее в кровь, разносятся ею по всему организму, в том числе и в легкие. Там они и выделяются с выдыхаемым воздухом.

Одним из самых неприятных запахов обладают тиолы, или меркаптаны R-SH (второе название отражает способность этих соединений связывать ртуть, по-английски mercury capture). К природному газу, который горит в плите на кухне (в основном это метан), добавляют ничтожные количества очень сильно пахнущего вещества, например изоамилмеркаптана $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$, чтобы можно было по запаху обнаружить утечку газа в жилых помещениях: человек способен почувствовать запах этого соединения в количестве двух триллионных долей грамма! Однако изредка встречаются люди (примерно 1 человек из 1000), которые не чувствуют запаха меркаптана. Может быть, этим частично объясняются случаи взрывов при утечке газа. "Запаховый дальтонизм", по-научному аносмия (от греч. *osme* – запах), изредка распространяется на все запахи, чаще – на некоторые определенные (специфическая аносмия). Так, 2% населения не ощущают сладковатого запаха изовалериановой кислоты, 10% не чувствуют запаха ядовитой синильной кислоты, 12% не ощущают запаха мускуса, 36% – солода, 47% – гормона андростерона.

Меркаптаны придают запах крайне зловонному секрету скунса – небольшому зверьку семейства куньих (другое его название – вонючка). Описаны случаи, когда люди теряли сознание, вдохнув выделения этих животных, и даже на следующий день чувствовали головную боль. Выделения скунса были подробно проанализированы в 1975 году К.К.Андерсеном и Д.Т.Бернстейном. Они обнаружили в них 3-метилбутантиол (изоамилмеркаптан) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$, транс-2-бутен-1-тиол (кротилмеркаптан) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ и транс-2-бутенил-этилдисульфид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$.

Но бывают запахи и похуже. В знаменитой Книге рекордов Гиннеса к самым зловонным химическим соединениям отнесены этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и бутилселеномеркаптан $\text{C}_4\text{H}_9\text{SeH}$ – их запах напоминает комбинацию запахов гниющей капусты, чеснока, лука и нечистот одновременно. А в учебнике А.Е.Чичибабина "Основные начала органической химии" сказано: "Запах меркаптанов – один из самых отвратительных и сильных запахов, какие встречаются у органических веществ... Метилмеркаптан CH_3SH образуется при гидролизе кератина шерсти и гниении белковых веществ, содержащих серу. Он находится также в человеческих испражнениях, являясь вместе со скатолом (бета-метилиндол) причиной их неприятного запаха".

От противных запахов обычно избавляются, забивая их более сильным запахом какого-либо дезодоранта, который при частом употреблении сам может стать причиной неприятных ассоциаций. А вот американец К.Дж. Виснер в 1989 году взял патент на "шампунь от скунса", в состав которого входит 2%-ный раствор иодата калия KIO_3 . Это соединение легко окисляет меркаптаны и дисульфиды до сульфоксидов, сульфатов или сульфонов, которые запахом не обладают.

И все же рекорд чувствительности принадлежит соединению с приятным запахом. В Книге рекордов Гиннеса утверждается, что это

вещество – ванилин: его присутствие в воздухе можно почувствовать при концентрации $2 \cdot 10^{-11}$ г в одном литре. Однако этот рекорд сравнительно недавно был побит. Новый рекордсмен – так называемый винный лактон (структура 1), который, как показал в 1996 году швейцарский химик Х.Гут, придает красным и белым винам сладковатый "кокосовый" аромат. Поразительна чувствительность носа к этому веществу: его можно почувствовать при концентрации 0,01 пикограмма (10^{-14}), или одна стотриллионная грамма) в 1 л воздуха. Не менее удивительно, что эта особенность свойственна только одному из пространственных изомеров лактона – тому, что изображен на рисунке. Запах его антипода можно ощутить лишь при концентрации 1 мг/л, что на 11 порядков больше!

Как обычно, есть здесь и своя ложка дегтя. Так, 2,4,6-трихлоранизол (структура 2) придает винам (естественно, не самым качественным) "корковый" запах. Опытные дегустаторы способны обнаружить присутствие этого соединения при содержании 10 нг (нанограмм) в 1 л. К счастью, это на 6 порядков больше, чем у винного лактона. Предполагают, что трихлоранизол действительно образуется в корковой пробке бутылки под действием микроорганизмов. Не исключено, что первоисточником этого вещества являются хлорсодержащие инсектициды, которыми уничтожают насекомых в винных подвалах.

Другие знакомые всем пахучие вещества далеко отстают от рекордсменов, но некоторые из них имеют поразительную стойкость. В городе Марракеше (Марокко) находится минарет – башня высотой около 70 м, построенная по приказу султана в знак победы над испанцами. Минарет знаменит тем, что его стены пахнут мускусом. Натуральный мускус – ценное благовоние, которое вырабатывают железы самца кабарги – животного семейства оленей. Запах мускусу придает 3-метилциклопентадеканон-1 (мускон, структура 3). Оказывается, при строительстве минарета в 1195 году в цемент, скрепляющий камни,

подмешали около тысячи мешков мускуса. И запах не исчез даже спустя 800 лет...

Если бы для определения рекорсменов по части запаха использовали не только человеческий нос, результаты изменились бы очень сильно. Известно, например, насколько нюх собаки тоньше нашего. Не сравнимо более чувствительны органы обоняния насекомых. Сигналами для них служат особые вещества – феромоны. Чувствительность к ним удивительна. Например, муравьи вида *Atta texana* используют метиловый эфир 4-метилпиррол-2-карбоновой кислоты (структура 4), чтобы метить свои тропы. Всего одного миллиграмма этого соединения достаточно, чтобы пометить тропинку втрое длиннее земного экватора! Муравью надо синтезировать за всю жизнь всего 3 нг этого соединения. Еще более чувствительны к феромонам бабочки – их самцы чувствуют присутствие самок на расстоянии нескольких километров. Некоторые бабочки обнаруживают феромоны, если в 1 см³ воздуха содержится одна-единственная молекула! Для сравнения: винный лактон мы чувствуем при концентрации 10⁻¹⁷ г/см³, что при молекулярной массе 134 соответствует 45 000 молекул/см³.

Феромоны обычно имеют молекулярную массу от 100 до 300. Самый же простой по строению "сигнальный агент" – диоксид углерода (углекислый газ). Он служит феромоном для некоторых видов муравьев. Оказавшись далеко от муравейника, рабочие муравьи находят дорогу домой, двигаясь в сторону увеличения концентрации CO₂, которая максимальна около скопления муравьев. Привлекает этот газ и личинок некоторых червей, питающихся корнями кукурузы. Вылупившись, крошечные личинки способны в поисках пищи пройти путь в земле до 1 метра, руководствуясь "запахом" CO₂, который выделяют корни растений.

Очень интересны взаимоотношения между смоковницами, их плодами и живущими в них фиговыми осами. Когда инжир созревает, концентрация CO_2 в ягодах повышается на 10%. Этого достаточно, чтобы усыпить осиных самок. Самцы же остаются активными, оплодотворяют самок и вылетают наружу, проделав в ягодах ход. Через эти дырочки избыток CO_2 улетучивается, самки просыпаются и тоже покидают ягоды, заодно унося на своих щетинках пыльцу растения.

(Химия и жизнь)

Химики рассказывают

(поучительные случаи, которые произошли в лаборатории, в быту, на производстве...)

Журнал продолжает публиковать рассказы об интересных (но далеко не всегда безобидных!) случаях, которые случались с химиками в лаборатории и на производстве. Каждый из читателей сможет сделать выводы самостоятельно. Хотелось бы только подчеркнуть, что в подобных ситуациях главное не теряться и не терять чувство здравого смысла. Формальное знание (и соблюдение) правил ТБ помогает далеко не всегда: ведь существует много вещей, которые в инструкциях не предвидишь.

На первом этаже химфака случайно разбили двадцатилитровый бутыль с серной кислотой. После чего в одном из подвальных помещений (так, между прочим) появилась надпись:

Осторожно!

с потолка капает конц. серная кислота.

Довелось поработать в лаборатории синтеза алкидных смол в НИЛе. После работы лаборант моет посуду ксилолом в большом эксикаторе. Был однажды праздник и, как в старые добрые времена, решили показать красивый опыт в пробирках, установленных в их штативе: 2 мл. спирта + 2 мл. H_2SO_4 + щепотка перманганата. Все прошло в штатном режиме, мы вернулись праздничному столу, отметили, и каждый пошел к себе.

Захожу в лабораторию, а там удивительная картина. У лаборантки горит ксилол в ее любимом эксикаторе: пламя до потолка вытяжки. Начальница со стеклянными глазами пытается тушить огонь водой из под крана ладошкой. В силу специфики работы и строгости правил пожарной безопасности, открытое пламя в этой лаборатории не видели лет 30, поэтому понять их можно, хоть одеяло лежало в 2-х метрах.



Оказывается, лаборантке пришлось в голову прополоскать пробирки, которые остались в штативе, как обычно, в ксилоле, а мне не пришло в голову, что здесь начинают мыть в растворителе, а водой могут не мыть вовсе. Всё обошлось, но очевидные выводы

сделать необходимо:

- Во первых - строгое правило ТБ: **каждый моет после себя посуду сам.**
- Во вторых: берется крышка (картонка, фанерка..), и накрывается эксикатор - просто и без последствий. Даже одеяло брать не обязательно.

Сию в лаборатории, паяю. Тем временем сосед включил муфель с парафином и ушел. Я продолжаю заниматься делом. Заходит человек с кафедры..." А чего-то у тебя тут воняет?"

Ну, я без задней мысли открываю муфель, а оттуда огонь. В этой ситуации надо бы **закрыть печку** и все дела. А мы побежали за водой. Плеснули туда ведро, результат: парафин по всей лаборатории. Потом все-таки закрыли дверку, и проблема была решена (если не считать очистки лаборатории от копоти).



Аналогичный случай произошел с моим одноклассником. Решил он расславить парафин в сковородке – прямо на кухонной плитке. В результате перегрева парафин загорелся. Вместо того, чтобы накрыть сковородку крышкой одноклассник налил в нее воды. Результат: вспышка и пламя до потолка. Чудом обошлось без ожогов.



Мораль проста: лить воду в горящие углеводороды не только бесполезно, но и опасно. Вскипание воды может привести к резкой вспышке и разбрызгиванию горючей жидкости. Особенно это касается высококипящих углеводородов. Первое, что необходимо сделать – прекратить приток воздуха в зону горения. В ряде случаев сделать это довольно просто.

Аспирантка Тоня решила помыть пипетки в хромовой смеси. Для этого она взяла высокий цилиндр на 2 л., налила хромовку и опустила в нее пипетки. Все было нормально, но одна пипетка не помешалась. Проявив изрядную старательность Тоня все-таки смогла ее засунуть силой. В результате цилиндр треснул, и хромовая смесь вытекла на пол и одежду. К счастью все это обошлось без серьезных последствий для здоровья.



Лаборант и лаборантка несли бутылку с серной кислотой. Лаборант на минуту отлучился, а его напарница решила передвинуть бутылку, чтобы он не мешал проходу. Результат – разбитый бутылку, тяжелые ожоги и шрамы на всю жизнь.

Не лишним будет напомнить, что разлитые концентрированные растворы серной кислоты или щелочей довольно скользкие. Не раз были случаи, когда люди разбив 10-20-ти литровой бутылку падали в лужу кислоты, именно это и служило основной причиной трагических последствий.

Существенно также, что 20-ти литровой бутылку с конц. H_2SO_4 весит около **40 кг**. Не стоит пытаться передвигать его самостоятельно: рекордов по тяжелой атлетике вы все равно не побьете, а последствия могут быть трагическими.

Мне приходилось мыть пол цеха раствором щелочи с концентрацией 600 г/л (с помощью швабры). Старшие работники рассказывали, что раньше для этой цели использовали конц. H_2SO_4 . Слава богу, за всю историю цеха ЧП не было, но неприятности вполне могли случиться.



Довольно трагический случай произошел много лет назад на химфаке киевского университета. Сотруднику поручили произвести уборку в подвальном помещении, где хранились эксикаторы со старыми образцами. Во время вскрытия одного из эксикаторов произошел взрыв. Сотрудник погиб на месте.

Так многие узнали, что выдающийся химик, зав. каф. неорганики, проф. А.М. Голуб раньше занимался перхлоратами. Тематика была военной, поэтому работа и ее результаты не афишировались. Все было нормально, пока кому-то не вздумалось послать сотрудника в подвал, чтобы провести уборку. Видимо, несколько кристалликов перхлората попали на шлиф эксикатора. Это и стало причиной трагедии: моментально сдетонировало все содержимое.

После взрыва А.М. Голуб спустился в подвал и сам вскрыл все оставшиеся эксикаторы. Взрывов больше не было, но потрясение сильно подкосило здоровье профессора и стало причиной его скорой смерти.



Профессор киевского университета и мой бывший научный руководитель П.Г. Нагорный демонстрировал студентам реакцию натрия с водой. Небольшой кусочек натрия был помещен в пробирку, но сразу же прилип к стенкам, что полностью испортило весь визуальный эффект. "Ничего страшного, этот опыт получается только в одном случае из трех...". Неожиданно

пробирка взорвалась, и в руках у профессора осталось только ее горлышко. С невозмутимым видом Нагорный сказал: "а это был как раз тот случай, когда опыт удался".

Сотрудник ИОХ брал без спроса у коллег абсолютизированный спирт. Чтобы пропажи не было заметно, в емкость с безводным спиртом он приливал обычный. Когда воришку наконец поймали, то сразу же уволили – и по делом. Одно дело если бы он просто брал у товарищей реактивы, но непорядочный сотрудник еще и подвергал опасности жизнь окружающих. Ведь никто же не знал, что спирт в емкости уже не абсолютизированный. Во многих случаях использовать такой растворитель не только недопустимо, но и опасно.

Сотруднику было необходимо получить безводный бензол. Процедура была довольно стандартной. Химик положил в колбу с бензолом марки ХЧ (химически чистый) кусок металлического натрия. Кусок был довольно большой, поскольку сотруднику не хотелось его резать. Неожиданно началась бурная реакция, которая все усиливалась. Это было бы невозможно, если бы бензол действительно был "ХЧ", но, видимо, растворитель совсем не соответствовал указанной квалификации и содержал много воды. Смесь могла



вспыхнуть в любой момент. Химик запаниковал и начал беспорядочно бегать по лаборатории. Коллега предложил ему добавить в колбу с бензолом сухой толуол, чистота которого не вызывала сомнений (он хранился над натрием). Когда в бензол было добавлено около 1/3 толуола, бурная реакция прекратилась.

После этого пострадавший минут 5 громко высказывал все, что он думает о людях, которые подсунули ему такой бензол.

Мораль проста – этикеткам нельзя слепо доверять. По возможности следует проверить, соответствует ли реактив своей квалификации. Много фирм фасуют растворители ХЧ, ОСЧ и для ВЖХ в мокрые грязные бутылки. Не говоря уже о том, что квалификация реактивов может изначально не соответствовать требованиям.



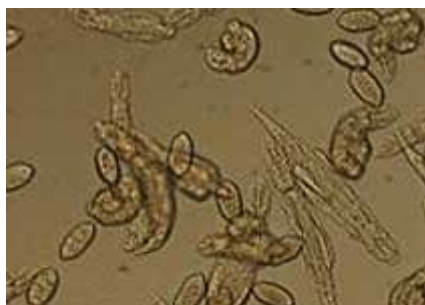
Дело было еще при Союзе. Возникла серьезная проблема: высококачественное вино, предназначенное для продажи за твердую валюту, начало портиться. Напиток становился мутным и терял товарный вид. Партия вина была довольно крупной.

В результате группа химиков, которая занималась разработкой сорбентов, получила срочный заказ. Необходимо было найти способ вернуть вину прежний вид. Попробовали сорбент на основе соединений сурьмы. Для справки: соединения сурьмы сопоставимы по токсичности с соединениями мышьяка. Двоих из группы это абсолютно не волновало: они демонстративно пили "отчищенное" вино. Смотрите все: вино безопасно – сами употребляем!

И результат не заставил себя ждать – умереть, конечно, они не умерли, но лица им перекошило. На всю жизнь. Зато за успешную работу группа была награждена премией Ленинского комсомола.

(использованы рассказы коллег и материалы форума химик.ру)

Микроскопические пресноводные животные - бделлоидные коловратки (bdelloid rotifer) - все время заимствуют гены от бактерий, грибов и растений.



Микроскопические пресноводные животные — бделлоидные коловратки (bdelloid rotifer) — постоянно заимствуют гены от бактерий, грибов и даже растений. Такое яркое открытие совершила группа учёных из университета Гарварда (Harvard University) и центра сравнительной молекулярной биологии и эволюции (Josephine Bay Paul Center).

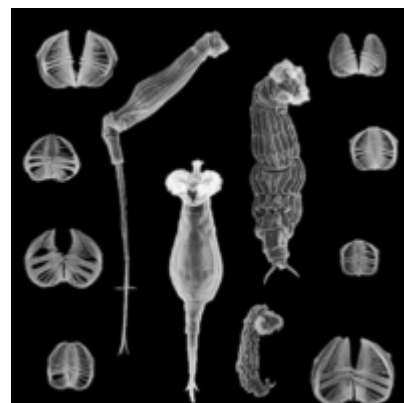
Бделлоидные коловратки представляют собой одну из загадок природы. Дело в том, что размножаются они исключительно при помощи партеногенеза. И не было бы в этом ничего удивительного, если б не тот факт, что за 40 миллионов лет своего развития они разделились более чем на 360 видов. Причём без полового размножения, которое традиционно считается важнейшим фактором изменчивости.

Это учёные называют "эволюционным скандалом", поскольку рекомбинация генов двух родителей для успеха целого класса существ оказалась ненужной.

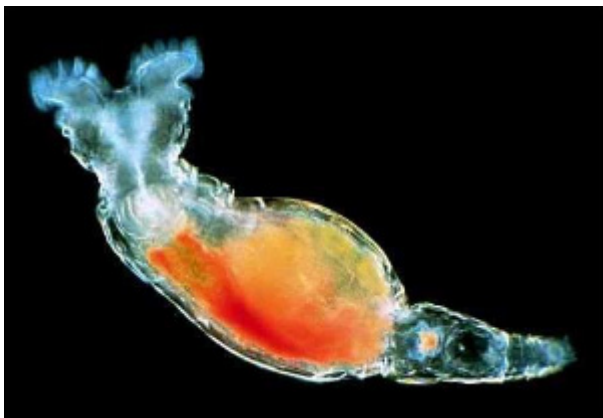
Теперь секрет, кажется, наконец-то раскрыт. Биологи обнаружили свидетельство массового горизонтального переноса генов у бделлоид, причём эти существа, как оказалось, без проблем встраивают в свой геном ДНК от грибов, бактерий и растений!

Ранее массовый горизонтальный перенос генов наблюдался лишь в стане бактерий, отмечают исследователи. А если речь и шла о представителях царства животных, то случаи горизонтального переноса относились к взаимодействию организма-хозяина с эндосимбионтом или паразитом.

Авторы работы говорят, что заимствованные коловратками гены в новых условиях — работают. Во всяком случае — часть из них. И это может объяснить отличную адаптацию данных организмов к новым экологическим нишам и их потрясающее видообразование.



Если эти коловратки так хорошо "впитывают" и "приспосабливают" под свои нужды гены других существ, значит, они могут напрямую обмениваться генами и между собой — а это с точки зрения эволюции не хуже полового размножения.



Как именно бделлоиды проделывают сей трюк — ясно не до конца. Но кое-что уже удалось понять. Вероятно, ключ к такой уникальной способности — умение бделлоидных коловраток переживать засуху. Когда они высыхают, в них практически прекращается жизнедеятельность, так они могут провести не один год, но при появлении

воды эти существа оживают.

Так вот, биологи знают, что у коловраток есть какой-то механизм "ремонта" повреждённых в ходе высыхания организма ДНК и мембран. Кстати, данный класс коловраток умеет ещё и хорошо восстанавливаться после сильного облучения, и учёные считают, что тут действует одинаковый механизм.

Пока беллоидная коловратка находится в высохшем состоянии, её ДНК "открыта" для присоединения чужеродных генов. Большинство из таких включений учёные нашли вблизи концов хромосом, называемых теломерами. Во время засухи эти концы оказываются не защищены. В центральных частях хромосом "иностранные" гены также были найдены, но в гораздо меньшем количестве, отмечают экспериментаторы.

Причём речь идёт именно о клетках зародышевой линии. И как только существо вновь наполняется водой, оно "ремонтирует" ДНК с уже добавленными фрагментами, так что новая коловратка, появившаяся впоследствии, будет отличаться от родительского организма.

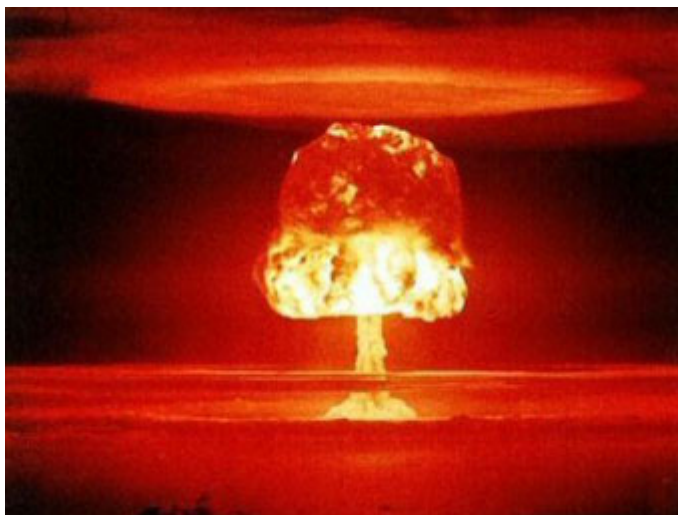


Ранее учёные обнаружили возможность передачи генов от древних бактерий к предкам тутовых шелкопрядов. Именно эта передача позволила насекомым обрести устойчивость к алкалоидам, содержащимся в листьях шелковицы (тутового дерева) - основного питательного объекта тутового шелкопряда.

(glubinnaya.info)

Семипалатинск: историю необходимо помнить.

11 октября 1961 года на бывшем испытательном полигоне в Семипалатинске был произведен первый подземный ядерный взрыв. 21 августа 1947 года Совет Министров СССР принял закрытое постановление о создании 2-го Государственного научно-исследовательского испытательного ядерного полигона. Семипалатинский полигон был создан в 1948 году



специально для проведения испытаний первого советского ядерного устройства. Полигон располагался в северо-восточном Казахстане, на стыке Павлодарской, Карагандинской и бывшей Семипалатинской областей. Первый ядерный взрыв на полигоне произведен 29 августа 1949 года, последний - 19 октября 1989 года. За 40 лет на полигоне произведено 456 воздушных, наземных и подземных ядерных взрывов. Наземные и воздушные испытания ядерного оружия производились до 1963 года. После подписания в 1963 году договора с США и Великобританией о запрещении испытаний в атмосфере, космическом пространстве и под водой, СССР стал производить подземные взрывы. Помимо ядерных взрывов, на полигоне произведено 175 взрывов с применением химических взрывчатых веществ. Последний ядерный заряд на полигоне, в штольне в горах Дегелен, был уничтожен методом химического подрыва 31 мая 1995 года.

Результаты экспедиционных исследований Академии наук Республики Казахстан, проведенные еще в 1957-1959 годах, показали экологическую опасность проведения испытаний, наличие повышенного радиоактивного загрязнения территорий, прилегающих к Семипалатинскому полигону, и возникновения патологии у людей и животных. За пределы полигона вышли радиоактивные облака воздушных и наземных взрывов и газовая фракция подземных взрывов. В апреле 1996 года Национальный

ядерный центр Казахстана и Агентство по ядерной безопасности при министерстве обороны США подписали соглашение, в соответствии с которым казахстанские и



американские специалисты приступили к ликвидации 186 туннелей и штолен, в которых проводились испытания. 29 июля 2000 года была взорвана последняя штольня Семипалатинского ядерного полигона. Полигон прекратил свое существование. В память о жертвах ядерных испытаний в Семипалатинске был воздвигнут монумент.

Немного истории

Бывший Семипалатинский испытательный ядерный полигон (СИЯП) расположен в северо-восточной части Казахстана, в степной и полупустынной зоне, с общей площадью 18500 кв. км. Полигон занимает площади Восточно-Казахстанской (54%), Павлодарской (39%) и Карагандинской (7%) областей.

Периметр административной границы СИЯП - около 600 км. Постановлением Правительства Республики Казахстан № 172 от 07.02.1996 года земли бывшего Семипалатинского испытательного ядерного полигона переведены в состав земель запаса: Карагандинской области - 131,7 тыс.га, Павлодарской - 706 тыс.га, Восточно-Казахстанской - 978,9 тыс.га.

Первый ядерный взрыв на СИЯП был произведен 29 августа 1949 года. 12 августа 1953 года на полигоне было испытано первое термоядерное устройство, а 22 ноября 1955 года - водородная бомба. За время функционирования полигона (1949-1989 годы)

на его территории было проведено в общей сложности 468 ядерных взрывов, в том числе: 125 атмосферных (26 наземных, 91 воздушных, 8 высотных); 343 испытательных ядерных взрыва под землей (из них 215 в штольнях и 128 в скважинах).

Испытания проводились с устройствами различной мощности, на разных глубинах и в разнообразных горных породах.

По оценкам института высоких энергий Академии наук Казахстана, суммарная мощность ядерных зарядов, испытанных в атмосфере и над землей СИЯП, (в населенной местности), в 2,5 тысячи раз превышает мощность бомбы, сброшенной американцами на Хиросиму в 1945 году.

За пределы полигона вышли радиоактивные облака 55 воздушных и наземных взрывов и газовая фракция 169 подземных испытаний.



Именно эти 224 взрыва обусловили радиационное загрязнение всей восточной части территории Казахстана. Сорокалетние испытания ядерного оружия создали экстремальное морально-стрессовое состояние населения региона и нанесли непоправимый ущерб здоровью людей. С 1989 года ядерные испытания не проводятся.

(gazeta.kz)

Самый мощный взрыв за историю человечества

В 1961 году был произведен самый мощный взрыв водородной бомбы.

Утром 30 октября в 11 ч. 32 мин. над Новой Землей в районе Губы Митюши на высоте 4000 м над поверхностью суши была взорвана водородная бомба мощностью в 50 млн. т. тротила.



Советский Союз провел испытание самого мощного в истории термоядерного устройства. Даже в "половинном" варианте (а максимальная мощность такой бомбы составляет 100 мегатонн) энергия взрыва десятикратно превышала суммарную мощность всех взрывчатых веществ, использованных всеми воюющими сторонами за годы Второй мировой войны (включая атомные бомбы, сброшенные на Хиросиму и Нагасаки). Ударная волна от взрыва трижды обогнула земной шар, первый раз - за 36 ч. 27 мин.

Световая вспышка была настолько яркой, что, несмотря на сплошную облачность, была видна даже с командного пункта в поселке Белушья Губа (отдаленном от эпицентра взрыва почти на 200 км). Грибовидное облако выросло до высоты 67 км. К моменту взрыва, пока на огромном парашюте бомба медленно опускалась с высоты 10500 до расчетной точки подрыва, самолет-носитель Ту-95 с экипажем и его командиром майором Андреем Егоровичем Дурновцевым уже был в безопасной зоне.

Командир возвращался на свой аэродром подполковником, Героем Советского Союза. В заброшенном поселке - 400 км от эпицентра - были порушены деревянные дома, а каменные лишились крыш, окон и дверей. На многие сотни километров от полигона в результате взрыва почти на час изменились условия прохождения радиоволн и прекратилась радиосвязь.

Бомба была разработана В.Б. Адамским, Ю.Н. Смирновым, А.Д. Сахаровым, Ю.Н. Бабаевым и Ю.А. Трутневым (за что Сахаров был награжден третьей медалью Героя Социалистического Труда). Масса "устройства" составляла 26 тонн, для ее транспортировки и сброса использовался специально модифицированный стратегический бомбардировщик Ту-95.

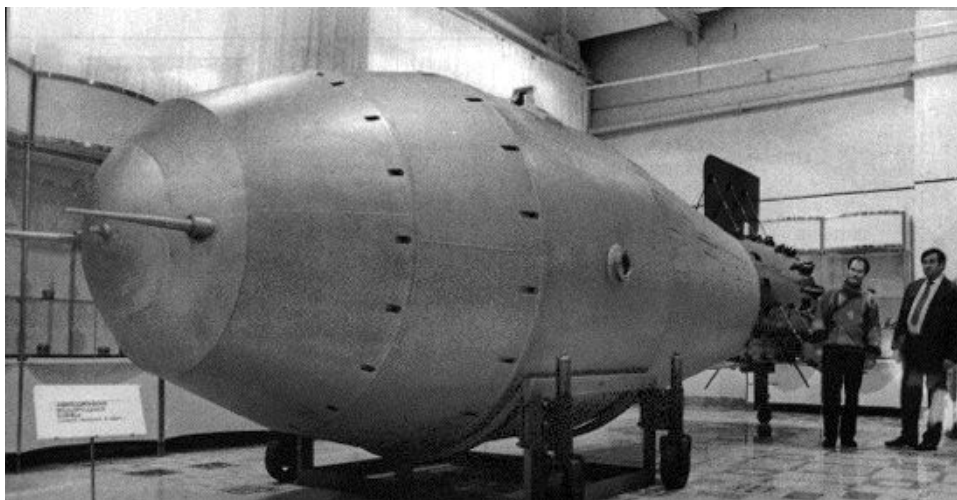


Ту 95 "атомный медведь"

"Супербомба", как называл ее А.Сахаров, не помещалась в бомбовом отсеке самолета (ее длина составляла 8 метров, а диаметр - около 2 метров), поэтому несилую часть фюзеляжа вырезали и смонтировали специальный подъемный механизм и устройство для крепления бомбы; при этом в полете она все равно больше чем наполовину торчала наружу. Весь корпус самолета, даже лопасти его винтов, был покрыт специальной белой краской, защищающей от световой вспышки при взрыве. Такой же краской был покрыт корпус сопровождавшего самолета-лаборатории.

Результаты взрыва заряда, получившего на Западе имя «Царь-бомба», впечатляли:

* Ядерный «гриб» взрыва поднялся на высоту 64 км.; диаметр его шляпки достиг 40 километров.



- * Огненный шар разрыва достиг земли и почти достиг высоты сброса бомбы (то есть, радиус огненного шара взрыва был примерно 4,5 километра).
- * Излучение вызывало ожоги третьей степени на расстоянии до ста километров.
- * На пике выделения излучения взрыв достиг мощности в 1 % от солнечной.
- * Ударная волна, возникшая в результате взрыва, три раза обогнула земной шар.
- * Ионизация атмосферы стала причиной помех радиосвязи даже в сотнях километров от полигона в течение одного часа.
- * Свидетели почувствовали удар и смогли описать взрыв на расстоянии тысячи километров от эпицентра. Также, ударная волна в какой-то степени сохранила разрушительную силу на расстоянии тысячи километров от эпицентра.
- * Акустическая волна докатилась до острова Диксон, где взрывной волной повыбивало окна в домах.

Политическим результатом этого испытания была демонстрация Советским Союзом владения неограниченным по мощности оружием массового уничтожения — максимальный мегатоннаж бомбы из испытанных к тому моменту США был вчетверо меньше, чем у «Царь-бомбы». В самом деле, увеличение мощности водородной бомбы достигается простым увеличением массы рабочего материала, так что, в принципе, нет никаких факторов, препятствующих созданию 100-мегатонной или 500-мегатонной водородной бомбы. (На самом деле, «Царь-бомба» была рассчитана на 100-мегатонный эквивалент; планируемую мощность взрыва урезали вдвое, по словам Хрущёва, «Чтобы не разбить все стёкла в Москве»). Этим испытанием Советский Союз продемонстрировал способность создать водородную бомбу любой мощности, однако доставить такое устройство на территорию противника очень было проблематично: уже в те времена тяжелый бомбардировщик представлял собой легкую мишень для сил ПВО.

(byaki.net)

Самая мощная рельсовая пушка бросила снаряд на штурм рекорда

Какова кинетическая энергия большого самосвала, с горкой гружёного песком и разогнанного до 100 километров в час? Такова была энергия снаряда, выпущенного вчера из электромагнитной пушки ВМС США. И ведь тест проходил лишь на трети её полной силы.



Никакой взрывчатки. Так вылетает из электромагнитной рельсовой пушки снаряд, разогнанный в считанные мгновения с нуля до 2,5 километров в секунду (фото с сайта navy.mil).

31 января 2008 года в исследовательской лаборатории ВМС США (Naval Surface Warfare Center), расположенной в Далгрене (Dahlgren), успешно проведены испытания самой мощной в мире электромагнитной пушки (Electromagnetic Railgun — EMRG) на рекордном (для "рейлганов") уровне энергии выстрела в 10,64 мегаджоуля.

Скорость снаряда, выброшенного из этой установки, по информации американского Управления военно-морских исследований (Office of Naval Research), составила 2,52 километра в секунду.



Джим Пойнор (Jim Poynor), инженер Naval Surface Warfare Center, инспектирует самый мощный в мире "рейлган" (фото John F. Williams/U.S. Navy).

Заметим, два с половиной километра в секунду, это не самая большая скорость, достигнутая в опытах с "рейлганями". Так, на схожей (по устройству, но не по размеру) пушке в университете Канберры (University of Canberra) учёные разгоняли снаряд до 5,9 километров в секунду. Вот только весил он всего 16 граммов – несравнимо меньше, чем снаряд в американской установке (свыше 3 килограммов).

Что дальше? Даже эта пушка, стоящая в Далгрене, способна на большее: её энергетическая система может выдать на рельсы импульс тока с суммарной энергией в 32 мегаджоуля.

Это ещё далеко не боевая система, но хорошее к ней приближение.

Когда инженеры и учёные закончат проект аналогичной корабельной установки, она должна будет выбрасывать снаряд, используя энергию уже в 64 мегаджоуля.



Снаряд, выпущенный рекордной EMRG, подлетает к цели, "оборудованной" рекламой данного опыта. Обратите внимание на хорошо видимую ударную волну. Что касается огня, тянущегося за снарядом, это не пороховые газы. Появление пламени, вероятно, вызвано работой пушки, в которой снаряд движется, контактируя с рельсами через специальные вставки (что создаёт огромное трение), к тому же через них проходит колоссальный ток (фотографии с сайта navy.mil и кадр с сайта youtube.com).

По некоторым данным, скорость вылета снаряда корабельной рельсовой установки может достигать почти 6 километров в секунду. Причём вес "ядра", принятого для такой морской пушки, может быть, к примеру, выше, чем вес болванки,

разгоняемой в тестовой установке. Но он же будет значительно ниже, чем вес снарядов для современных корабельных орудий главного калибра.

Это, по мнению разработчиков комплекса, позволит эсминцам и линкорам брать с собой большой боезапас (считая не по весу, а по числу выстрелов).

В любом случае, цель военных — получить электромагнитное рельсовое орудие, способное уничтожать морские и наземные цели на большом расстоянии. По плану специалистов ВМС США (US Navy), скорость его снаряда в момент соударения с объектом (при полёте в атмосфере тело, конечно, тормозится) должна составлять не менее 5 махов или 1,7 километра в секунду!

Достаточно большая величина, чтобы массивный и прочный "молоток", и без всякой взрывчатки, пробил в цели здоровенную дыру, разрушил объект, пронзив при этом толстый лист стали или бетонную стену, или даже проник в не слишком глубокий подземный бункер. Разумеется, такой снаряд можно ещё и взрывчаткой начинить.

Скорострельность корабельной установки EMRG должна составить от 6 до 12 выстрелов в минуту.

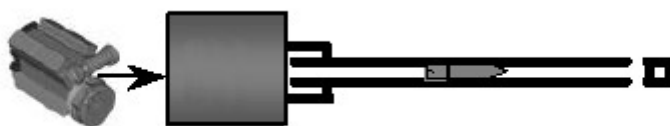
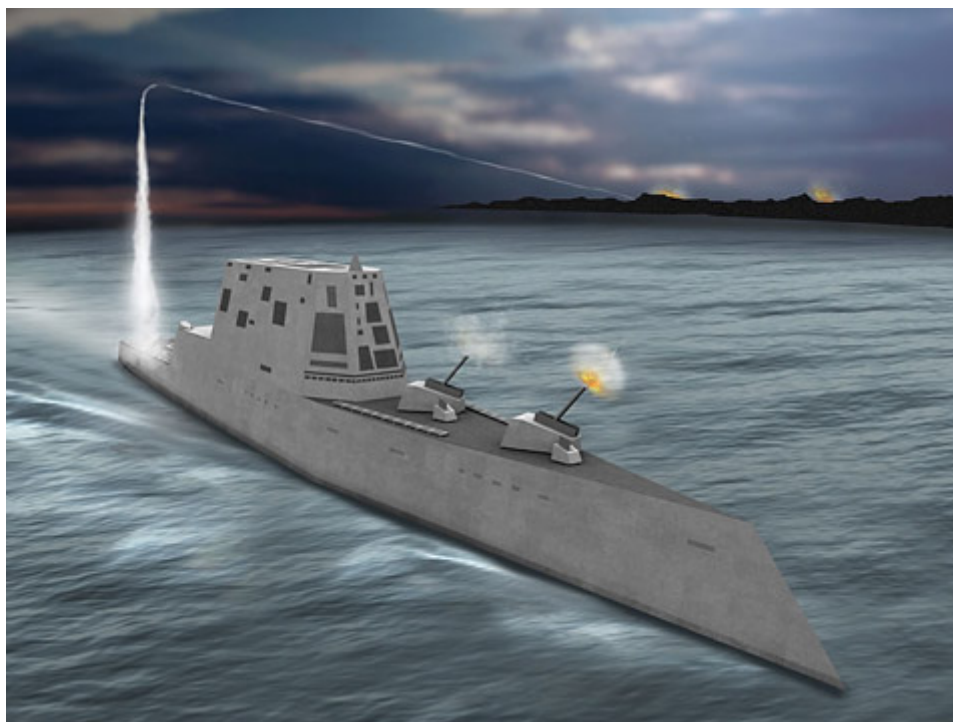


Схема "рейлгана". Показан дизель-генератор, который в течение некоторого времени заряжает колоссальный набор конденсаторов (серый квадрат). Последние в момент выстрела подают напряжение на два параллельных рельса суперпушки (иллюстрация с сайта military.com).

Как устроен "рейлган"? Его ствол оборудован двумя параллельными металлическими пластинами, на которые при выстреле подают электрический ток в миллионы ампер.

Этот ток создаёт вокруг рельсов магнитное поле. Снаряд движется между рельсами, причём позади него размещена специальная вставка, которая как раз и замыкает цепь между двумя пластинами. В этой вставке ток также наводит сильное магнитное поле, которое взаимодействует с полем вокруг рельсов, разгоняя "арматуру" и, следовательно, снаряд.

DefenseTech пишет, что дальность электромагнитных орудий для перспективных кораблей США должна составить 250 морских миль (463 километра), а по заданию военных она должна составлять "по меньшей мере 200 миль" (370 километров), что в разы больше, чем у традиционных пороховых орудий.



DD(X) должен быть оснащён разным оружием, в частности, крылатыми ракетами с вертикальным стартом (из шахты). Запуск одной из них и показан на рисунке (иллюстрация с сайта ddxnationalteam.com).

Такую же и куда большую дальность могут обеспечить крылатые ракеты, но у них ниже скорость полёта, а значит – больше времени от принятия решения до уничтожения цели. Так что электромагнитная пушка может дать кораблю определённое преимущество перед противником.

Согласно Military.com, "рейлган" может получить эсминец XXI века DD(X), разрабатываемый совместно компаниями Northrop Grumman, Raytheon, Lockheed Martin, General Dynamics и BAE Systems.

(membrana.ru)

*Рабочее место химика
(фотографии)*

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



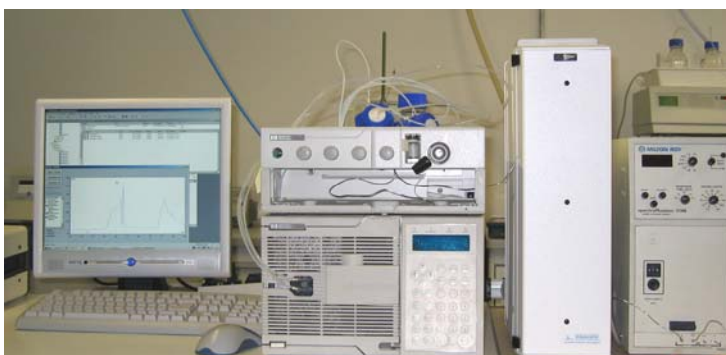
Газовый хроматограф фирмы HP
(center.chemnet.ru)



Газовый хроматограф Цвет 100
(unn.ru)



Жидкостные хроматографы фирмы HP (polymer.kth.se, uni-saarland.de)



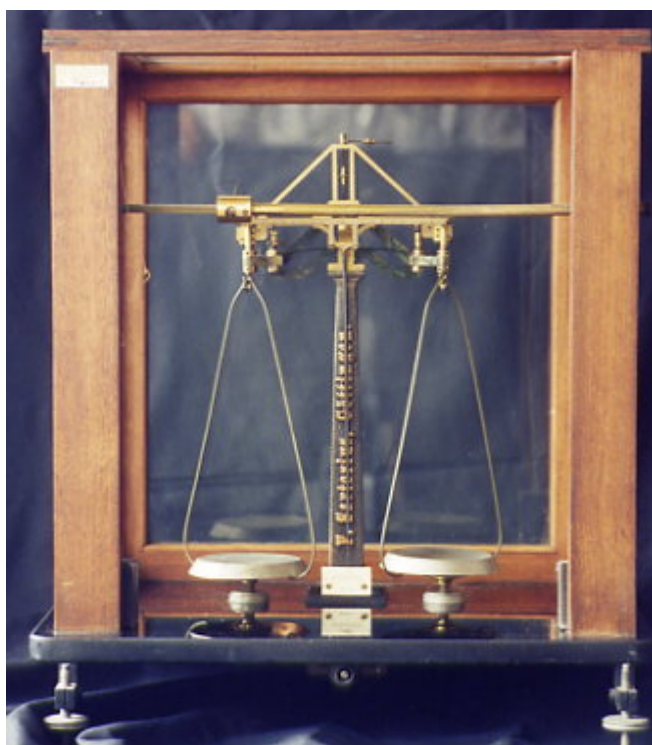
Инфракрасный спектрометр "Инфралюм
ФТ-80 (unn.ru)



Инфракрасный спектрометр Perkin
Elmer-1725 (polymer.kth.se)



Современные (электронные) аналитические весы (ecoinstrument.ru, ovallab.ru, news.thomasnet.com)



Немецкие аналитические весы. Слева модель 1900 г. выпуска. Справа – более поздняя. Максимальный вес 100 г, чувствительность 0.1 мг. (ernst.de).



Аналитические весы, 1876 г.
(sciencemuseum.org.uk)



Данные весы были предназначены для взвешивания образцов до 100г. с точностью до 0.3 мг. Это позволяло обеспечить точность химического анализа 0.1%. (chem.yale.edu)

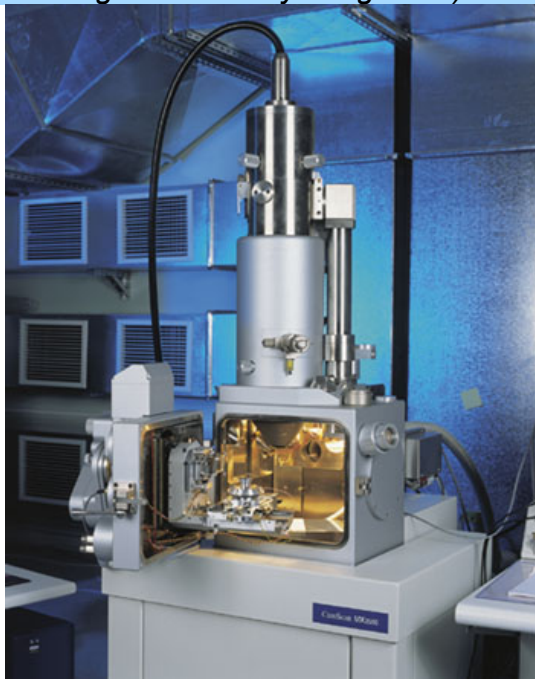


Аналитические весы, 1940г. От более ранних моделей отличаются наличием демпферов (полых алюминиевых цилиндров, которые ускоряют достижение равновесия).



Весы торсионные BT-500. Предназначены для взвешивания малых масс (до 500 мг) различного рода веществ в медицинских учреждениях. (rosmedproduct.ru)

(eheritage.statelibrary.tas.gov.au)



Сканирующий электронный микроскоп CamScan MX2500S (vsegei.ru)



Сканирующий электронный микроскоп JSM-50A (kirovgtm.ru)



Оптические микроскопы (asia.ru, aircleansystems.com)



рН-метры образца 1970-1980-х гг.
(автор FeRRuM)



Современные рН метры
(rus.spectroscopy.ru, eksis.ru)



Установки ядерного магнитного резонанса (ЯМР, NMR) (sfu.ca, chem.byu.edu)

ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сера

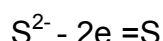
Р. Рипан, И. Четяну.

(часть книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ).

ПОЛУЧЕНИЕ

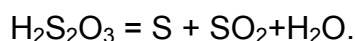
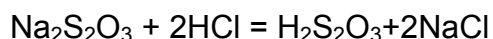
В промышленности серу получают методом Фраша и другими методами.

В лаборатории ее получают преимущественно окислением ионов S^{2-} до свободной серы:



ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ ИЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАСТВОР ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению



$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

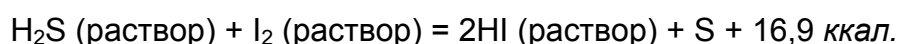
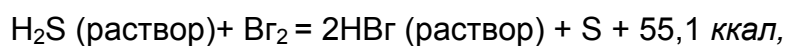
Опыт. В небольшом количестве воды в пробирке растворяют кристаллик $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и приливают разбавленной HCl или H_2SO_4 .

Помутнение раствора в пробирке происходит в результате выделения коллоидной серы.

Для удаления серы коллоидный раствор кипятят в чашке с мелкими кусочками фильтровальной бумаги, затем фильтруют.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИОДОМ

Уравнения реакций:



Иод разлагает H_2S только в растворе.

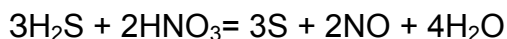
Опыт. К свежеприготовленному раствору сероводорода приливают свежеприготовленной хлорной воды, бромной воды и раствора иода в иодиде. Во всех

случаях из-за окисления сероводорода образуется похожий на молоко коллоидный раствор серы.

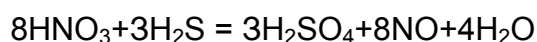
Действие газообразного хлора на сероводородную воду рассматривалось в разделе свойств хлора.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Реакция протекает по уравнению



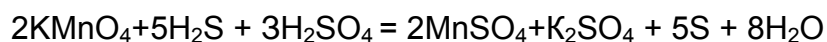
При пользовании дымящей азотной кислотой процесс идет до образования серной кислоты по уравнению



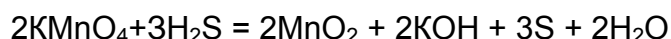
Опыт. К сероводородной воде приливают азотной кислоты; вода мутнеет, становится похожей на молоко из-за образующегося коллоидного раствора серы. Если же несколько капель подогретой концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,40) прибавить в цилиндр, наполненный газообразным H_2S , на стенках цилиндра оседают крупинки серы. Во втором случае реакция протекает с легким взрывом.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

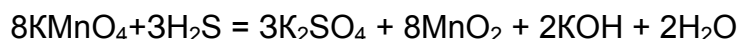
Уравнение реакции:



Обладая кислотными свойствами, сероводород может реагировать следующим образом:



Перманганат калия может окислять сероводород и следующим образом:



Опыт. Коллоидный раствор серы можно получить, если пропускать газообразный сероводород через смесь разбавленных растворов KMnO_4 и H_2SO_4 или добавить сероводородной воды к разбавленному раствору перманганата калия. При этом, кроме появления мути (коллоидной серы), наблюдают исчезновение фиолетовой окраски (характерной для перманганата) в связи с образованием бесцветного раствора соли двухвалентного марганца или появление темно-коричневого окрашивания (характерного для двуокиси марганца).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА БИХРОМАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция протекает по уравнению



Опыт. Приливая сероводородной воды к смеси разбавленных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 (или пропуская сероводород), наблюдают появление коллоидной серы и переход оранжевой окраски бихромата в зеленую окраску, характерную для солей трехвалентного хрома.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Реакция протекает по уравнению



Опыт. При действии на раствор хлорного железа сероводородной водой выпадает коллоидная сера, вызывающая помутнение раствора; характерная для соединений трехвалентного железа желтая окраска переходит в зеленую, свойственную для соединений двухвалентного железа.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ИЛИ СУЛЬФИДОВ ПРИ ИХ СТАРЕНИИ ИЛИ ОКИСЛЕНИИ

При окислении сульфидов или полисульфидов выделяется сера. При действии азотной кислоты на сульфиды или полисульфиды аммония выделяется сероводород, окисляющийся затем до серы.

СВОЙСТВА СЕРЫ.

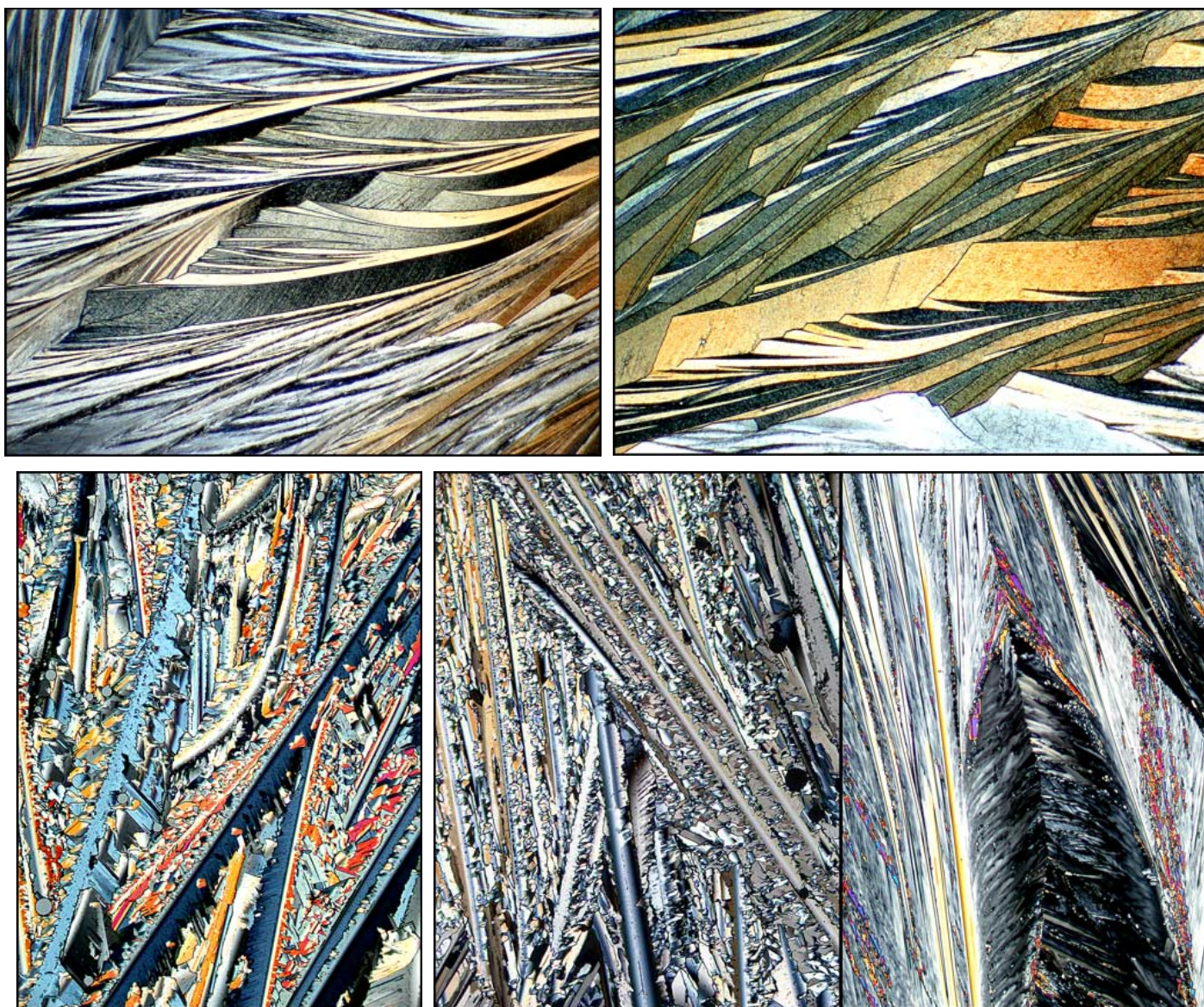
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сера — твердое, кристаллическое или аморфное вещество.

Кристаллическая сера может быть ромбической и моноклинной. Различие между этими двумя формами, а также и некоторые различия в их свойствах обусловлены разным строением их кристаллической решетки. При $95,6^\circ$ ромбическая сера, не плавясь, превращается в моноклинную серу. Микрокристаллическая сера называется серным цветом. Как кристаллическая, так и аморфная сера могут образоваться из серы коллоидной.



Сера



Так выглядят тонкие пленки серы в поляризационный микроскоп

Опыт. *Получение серного цвета перегонкой комовой серы.* Для опыта пользуются прибором, схематически изображенным на рис. 139. В зажиме штатива закрепляют реторту с тубусом емкостью 100 мл, в которую кладут несколько комочков серы. Шейку реторты обертывают стеклянной ватой и вводят в колбу емкостью 4—5 л. Для предохранения колбы от нагревания между нею и ретортой устанавливают асбестовый картон.

Во вставленной в тубус реторты стеклянной трубке поступает углекислый газ, который переносит пары серы из реторты в колбу и препятствует воспламенению серы при слишком сильном нагревании реторты.

В результате перегонки в колбе конденсируются микрокристаллы серы.



Серный цвет

За неимением реторты опыт проводят в изогнутой пробирке. Так как в этом случае углекислым газом не пользуются, то нагревание ведут осторожно, чтобы сера не воспламенилась.

Серный цвет можно также получить путем конденсации паров серы на стенках чашки, которую держат над пробиркой с подогреваемой серой.

При воспламенении серы пробирку накрывают куском асбестового картона.

Опыт. *Получение ромбической серы из ее раствора в сероуглероде или толуоле.* Из-за токсичности и огнеопасности растворителей опыт проводят под тягой, вдали от огня; пары растворителей ядовиты.

В небольшую колбочку наливают 10—15 мл сероуглерода, добавляют немного порошка серы и непрерывно взбалтывают. Если сера долго не растворяется, колбочку можно слегка подогреть, опустив ее в стакан с горячей водой. Затем раствор фильтруют через сухой или смоченный сероуглеродом складчатый фильтр. Фильтрат наливают в чашку или кристаллизатор и оставляют под тягой. После испарения растворителя в сосуде остаются ромбические кристаллики серы, которые можно рассмотреть невооруженным глазом, а лучше через бинокулярную лупу или в микроскоп.



Кристаллы ромбической серы

Количество серы, необходимое для получения насыщенного раствора в сероуглероде, можно определить с помощью табл. 8 растворимости серы при различных температурах (в граммах на 100 г CS₂).

Таблица 8

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость серы в CS ₂ , г/100 г	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0

Вместо сероуглерода можно воспользоваться толуолом C₆H₅CH₃, представляющим собой бесцветную, горючую жидкость; толуол испаряется медленнее и растворяет меньше серы, чем сероуглерод.

Колбочку емкостью 50—100 мл с 17—34 мл толуола и небольшим количеством



Моноклинная сера

серы закрывают пробкой, в которую вставляют стеклянную трубку длиной 25—30 см и диаметром 6—8 мм; эта трубка служит вертикальным холодильником; в ней толуол конденсируется и стекает обратно в колбочку.

Колбочку с толуолом и серой нагревают до кипения при непрерывном взбалтывании, затем, когда сера растворится, раствор выливают в кристаллизатор и оставляют до испарения толуола. В этом случае также образуются ромбические кристаллы, но более мелкие; испарение, толуола протекает медленнее, чем сероуглерода.

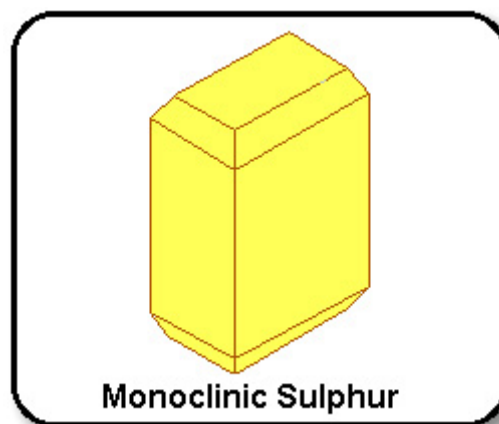
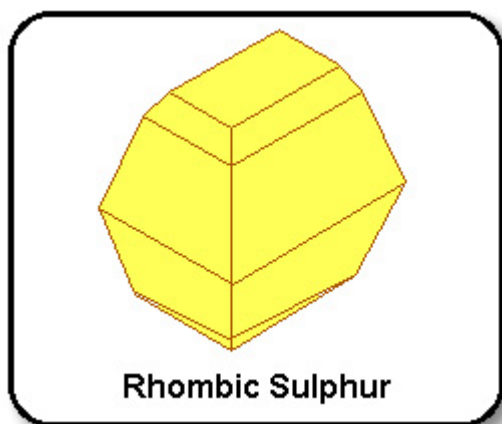


Сера, которая образовалась в процессе синтеза хлористого сульфурита:

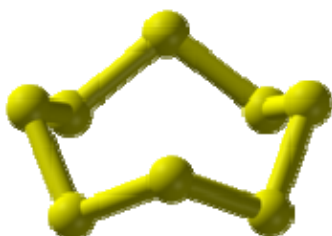
$$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_3 = \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{S}$$

Опыт. Получение моноклинной серы. Фарфоровый тигель на $\frac{3}{4}$ наполняют серой и нагревают приблизительно до 200°. Когда в результате охлаждения на поверхности серы образуется твердая корка, ее протыкают в двух противоположных сторонах гвоздем и сливают незастившую серу через одно из отверстий в кристаллизатор с холодной водой. Второе отверстие служит для доступа воздуха.

После удаления корки наблюдают образовавшиеся в тигле блестящие игольчатые кристаллы моноклинной серы, которые через некоторое время становятся матовыми, хрупкими и переходят в устойчивую форму ромбической серы.

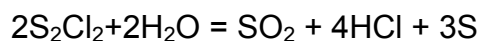


Форма кристаллов ромбической и моноклинной серы



Как ромбическая, так и моноклинная сера состоит из молекул S₈

Опыт. Получение аморфной серы. Аморфную серу получают быстрым охлаждением серы, нагретой до 155°; аморфная сера остается в качестве отхода при растворении комовой серы в сероуглероде или в результате химических реакций, проведенных при низкой температуре, например при разложении хлористой серы водой:



Если аморфную серу продержать некоторое время при 100°, она переходит в ромбическую.

Опыт. Получение пластической серы. Пластическую серу можно получить, если нагреть серу до 444,6° и вылить тонкой струей в стакан с холодной водой. Чтобы

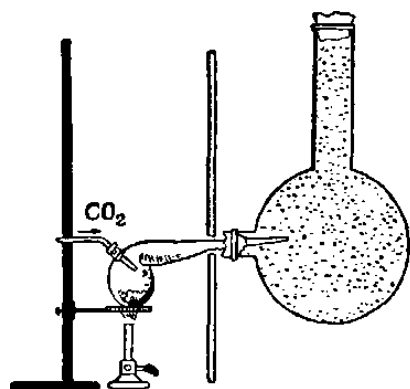
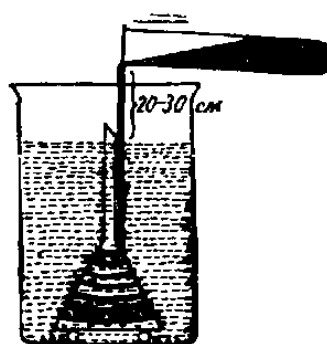
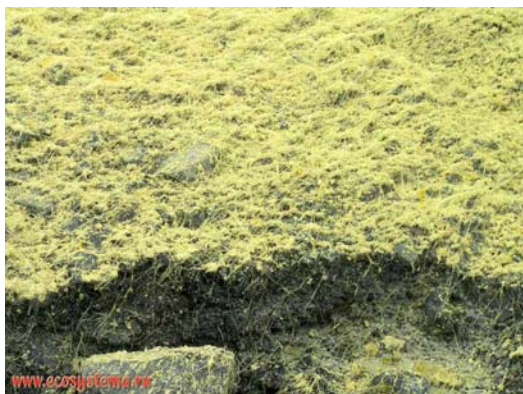


Рис 139 и Рис. 140

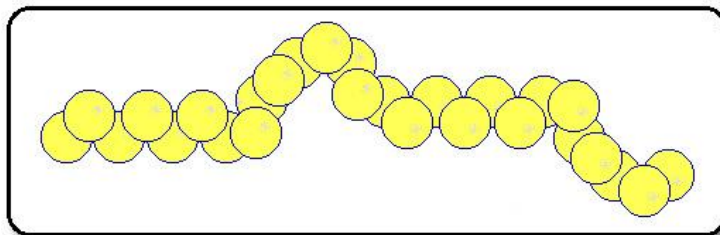


Упрощенный вариант получения пластической серы

образующиеся нити пластической серы не слипались между собой, серу выливают в воду над опрокинутой воронкой, производя одновременно вращательные движения (рис. 140). Если при плавлении или выливании сера вспыхнет, пробирку прикрывают



Пластическая сера, которая образовалась из вулканических газов



Фрагмент молекулы пластической серы

крышкой от тигля либо кусочком асбестового картона.

Через некоторое время эластичная сера теряет свои пластические свойства и становится хрупкой. Пластическая сера лишь частично растворима в сероуглероде.

При быстром охлаждении не доведенной до кипения серы получается твердая сера, лишенная пластичности.

Опыт. *Получение суспензии серы.* Полученный при длительном встряхивании серы в спирте раствор вливают в воду; наблюдают появление мути, которая не задерживается фильтром.

Сера — твердое, хрупкое вещество желтого цвета. В лаборатории обычно пользуются серой в виде серного цвета или черенковой.

Точка плавления ромбической серы $112,8^{\circ}$, а моноклинной — 119° . Точка кипения $444,6^{\circ}$.

Опыт. *Поведение серы при различных температурах.* В пробирку, укрепленную в металлическом или деревянном держателе, насыпают до одной трети серы и постепенно нагревают над газовой горелкой. При нагревании слышится потрескивание разрушающихся кусочков серы; сера — плохой проводник тепла.

При 119° сера плавится и превращается в легко подвижную прозрачную, желтую жидкость, похожую на янтарь.

В дальнейшем при температуре около 150° жидкая сера приобретает красновато-бурый цвет; при 187° она превращается в бурую вязкую массу, при 200° становится почти черной и по вязкости похожей на смолу, при 400° снова переходит в легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета, а при $444,6^{\circ}$ закипает, образуя желто-оранжевые пары.

Те же превращения происходят с серой и при ее охлаждении, но в обратном порядке. Пары серы могут конденсироваться, минуя жидкую фазу. Изменение свойств



Автоцистерна для перевозки жидкой серы



Жидкая сера, которая образовалась в результате вулканической деятельности серы при ее нагревании объясняется изменением ее молекулярного состава. При разных температурах сера представляет собою различные аллотропические видоизменения с молекулярными формулами S_8 , S_6 , S_4 , S_2 .

При комнатной температуре молекула серы соответствует формуле S_8 , при 160° находятся в равновесии молекулы S_8 и S_6 , а в парах серы имеет место равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 , S_2 .

Повышение температуры ведет к смещению равновесия в сторону двухатомных молекул; распад на отдельные атомы начинается с 1500° .

Удельный вес ромбической серы 2,06; моноклинной — 1,96.

Сера растворяется в сероуглероде CS_2 , толуоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$, бензоле C_6H_6 , анилине $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$, этиловом эфире $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, каучуке и скипидаре.

О получении ромбической серы путем рекристаллизации из сероуглерода или толуола уже говорилось при рассмотрении ее агрегатных состояний.

В табл. 9 приводятся данные о растворимости серы в безводном бензоле в зависимости от температуры (в граммах на 100 г бензола).

Таблица 9

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость						
в C_6H_6 , г/100 г						
C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Очистка серы. Серу очищают возгонкой, перекристаллизацией из различных растворителей и плавлением с последующим фильтрованием через стеклянную вату.

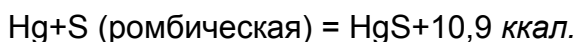
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Элементарная сера может окислять водород и металлы (при этом она восстанавливается до отрицательно заряженной двухвалентной серы по схеме $\text{Э} + 2\text{e} = \text{Э}^{2-}$) и восстанавливать концентрированную серную и азотную кислоты (сера при этом окисляется до четырех- или шестивалентного состояния по схемам: $\text{Э} - 4\text{e} = \text{Э}^{4+}$ и $\text{Э} - 6\text{e} = \text{Э}^{6+}$).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Соединение серы с водородом описывается в опытах получения сероводорода.

Опыт. *Получение черного сульфида ртути.* Уравнение реакции:

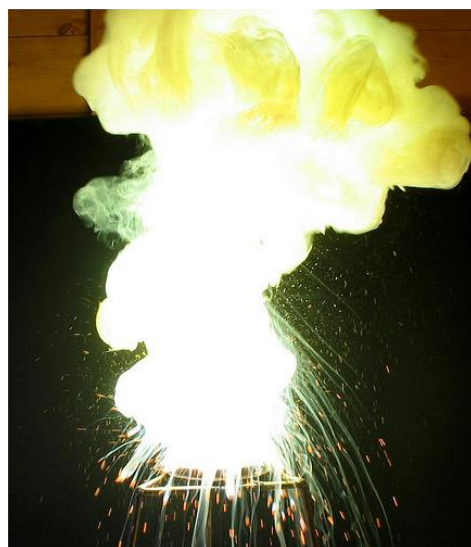


Черный сульфид ртути получают простым растиранием в фарфоровой ступке на холоду серного цвета с ртутью. Если один из элементов взять в избытке по сравнению с теоретически необходимым количеством, то он остается непрореагировавшим. Чтобы очистить полученный сульфид HgS , его обрабатывают в большой чашке концентрированной азотной кислотой при подогревании под тягой.

Опыт. *Получение белого сульфида цинка.* Реакция протекает по уравнению



Приготовленную из 6 г порошка цинка и 3 г серного цвета однородную смесь насыпают кучкой на металлический лист или асбестовый картон и поджигают при



Реакция серы и цинка

помощи лучинки или газовой горелки. Происходит сильная вспышка; реакция протекает с выделением большого количества энергии.

При проведении опыта нельзя наклоняться над смесью серы с цинком и нельзя проделывать опыт в пробирке.

Образующийся сульфид цинка в виде белого облака поднимается вверх. Опыт следует проводить под тягой.

Опыт. Получение сульфида алюминия. Реакция протекает по уравнению



На металлическом листе подогревают однородную смесь 2,7 г порошка алюминия и 4,8 г серы. В этом случае также происходит сильная вспышка и образуется белый сульфид алюминия.

В воде сульфид алюминия подвергается гидролизу по схеме



Опыт. Получение сульфида железа. Уравнение реакции:



Сульфид железа темного цвета получают при нагревании в пробирке однородной смеси 5,6 г порошка железа с 3,2 г порошка серы. Благодаря выделению большого количества тепла начавшаяся реакция продолжается без подогревания извне.

Сульфид железа можно получить также при сжигании тонкой железной проволоки в парах серы или при соединении на холоду влажного порошка железа с серой (вулкан Лемери). Если в склянке смешать 2 части железных опилок с одной частью серы и смочить смесь небольшим количеством воды, то через некоторое время



Реакция смеси серы и железа

образуется сульфид железа; при этом за счет теплоты реакции выделяются пары воды.

Для проверки свойств образовавшегося сульфида действуют на него разбавленной соляной кислотой.

Опыт. *Получение сульфида меди (II).* Реакция протекает по уравнению



В пробирке диаметром 2,5—3 см, укрепленной в зажиме штатива над чашкой или подносом с песком, нагревают серу сначала осторожно, затем сильно до начала ее кипения. В пары серы вносят медную фольгу (тонкую проволоку или пучок проволочек). Медь воспламеняется и сгорает. Опыт удастся лучше, если медь предварительно подогреть.

Медную фольгу вносят в пары при помощи металлических щипцов.

Образующийся сульфид меди имеет темно-синий цвет. Если в колбу с кипящей серой всыпать немного медных опилок, они воспламеняются и сгорают.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Опыт. *Горение серы на воздухе.* Уравнение реакции: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 71 \text{ ккал.}$

Серу в порошке или черенковую поджигают от пламени газовой горелки на крышке тигля или металлическом листе. Сера сгорает синим пламенем, распространяя резкий



Плавление и горение серы

запах образующегося бесцветного сернистого ангидрида (диоксида серы).

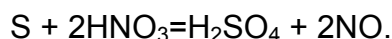
Точка воспламенения серы 360°.

Полученная диоксид серы дымит на воздухе из-за того, что содержит небольшое количество серного ангидрида (твердого белого вещества).

Соединение серы с кислородом, выделяющимся при разложении хлората калия, описывалось в разделе, посвященном хлоратам.

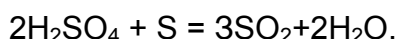
Опыт. Восстановление концентрированной азотной кислоты действием серы.

Реакция протекает по уравнению



В пробирке нагревают до кипения 2—3 мл концентрированной HNO_3 с небольшим количеством серы. При этом азотная кислота восстанавливается до окиси азота, а сера окисляется до серной кислоты. Присутствие иона SO_4^{2-} открывают ионами Ba^{2+} (содержащимися в растворе хлорида бария).

Опыт. Восстановление концентрированной серной кислоты действием серы. Уравнение реакции:



Реакцию ведут при температуре ниже 340°, чтобы избежать образования серного ангидрида при перегонке серной кислоты.

Нагревают в пробирке (или колбочке) 3—4 мл концентрированной H_2SO_4 с небольшим количеством серы. Сера плавится (растворяется), цвет ее темнеет, и, когда содержимое пробирки будет доведено до кипения (но ниже 340°), появляется резкий запах выделяющегося сернистого газа.



Горение серы в кислороде

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ

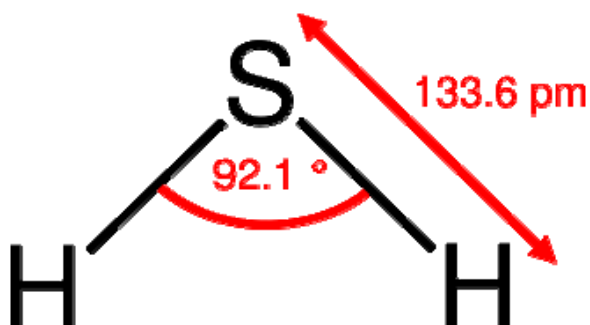
Сера в больших количествах применяется для борьбы с паразитами на виноградной лозе, для вулканизации каучука, получения эбонита, приготовления черного пороха, спичек, бенгальских огней, ультрамарина, для лечения некоторых кожных болезней, для закрепления железных изделий в камне, в качестве изолятора в

смеси с парафином, как сырье для получения сероуглерода, сернистого газа, серной кислоты и т. д.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

СЕРОВОДОРОД H_2S (СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

Сероводород изучен впервые в 1773 г. Руллем, который назвал его зловонным воздухом, а в 1777 г. Шееле, определив состав этого соединения, назвал его сероводородом.



Строение молекулы сероводорода

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Сероводород встречается в природе в водах некоторых минеральных источников (в свободном состоянии или в виде сульфидов или гидросульфидов натрия), в вулканических газах, образуется при восстановлении содержащихся в воде

сульфатов органическими веществами (сульфаты восстанавливаются до сульфидов, из которых угольная кислота вытесняет сероводород), а также при разложении каменного угля и всех других содержащих серу органических веществ.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА СИНТЕТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Опыт. Синтез и термическая диссоциация сероводорода:



При 350° равновесие смещено вправо, а при более высокой температуре — влево.

Прибор собирают в соответствии с рис. 141. Аппарат Киппа служит для получения водорода. В промывную склянку наливают концентрированную H_2SO_4 .

В шарик тугоплавкой трубки кладут немного кристаллической серы, а правее — неплотный тампон стеклянной ваты.

За тугоплавкой трубкой с шариком следует тройник, соединяющийся с одной стороны с поглотительным (адсорбционным) сосудом, содержащим раствор кислой виннокислой соли сурьмы, в который добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты; другой конец тройника соединяют с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 25 см. В двугорлую склянку наливают раствор технического гидрата окиси натрия.

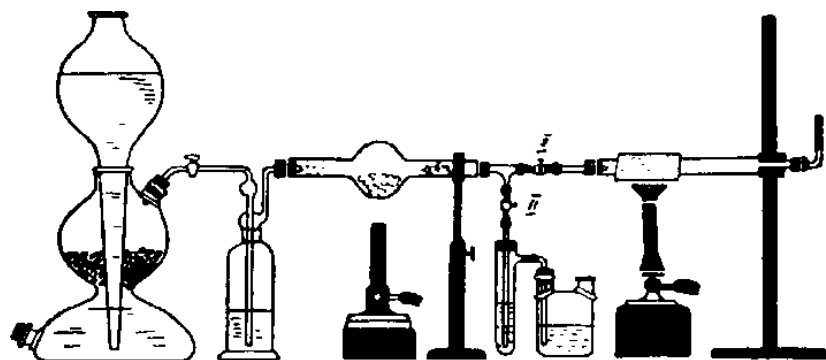


Рис. 141

На тугоплавкую стеклянную трубку надевают изготовленную из кусочка асбестового картона 7 x 7 см коробку для нагревания.

Для проведения опыта открывают зажим I, закрывают зажим II и пропускают через прибор сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте водорода, выходящего из стеклянной трубки в конце

прибора, уменьшают ток водорода и нагревают шарик с серой до образования паров.

Затем открывают зажим II и закрывают зажим I; в поглотительном сосуде выпадает оранжевый осадок.

После проверки синтеза сероводорода открывают зажим I, закрывают зажим II и поджигают выходящий из прибора газ (после того, как будет установлено, что в нем нет примеси гремучего газа!).

Нагревают первую треть тугоплавкой трубки, затем надвигают на этот участок асбестовую коробку и продолжают ее сильно нагревать. При этом замечают, что синее пламя горящего газа начинает бледнеть и в конце тугоплавкой трубки на стенках откладывается сера, образовавшаяся в результате термической диссоциации сероводорода; диссоциация начинается приблизительно при 400° и является практически полной при 1700°.

По окончании опыта прибору дают остыть в слабом токе водорода.

Соединение паров серы с водородом можно показать, пользуясь прибором, изображенным на рис. 142. В пробирку обычной величины кладут немного серы и закрывают ее резиновой пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки а и b (обе диаметром 4—5 мм). Трубку а с помощью резиновой трубки соединяют с источником чистого водорода, а конец трубки b погружают в стакан с водой.



Аппарат Киппа

После изготовления прибора пропускают через него сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте выходящего из трубки *b* водорода, замедляют его ток и начинают подогрывать пробирку с серой. Сначала нагревают осторожно, затем сильно до начала кипения серы, после чего стараются возможно дольше соблюдать одинаковую температуру.

Ток водорода регулируют так, чтобы можно было считать пузырьки сероводорода, проходящие через стакан с водой, которая в конечном итоге превращается в сероводородную воду. Если сероводород пропускать через раствор сульфата меди,

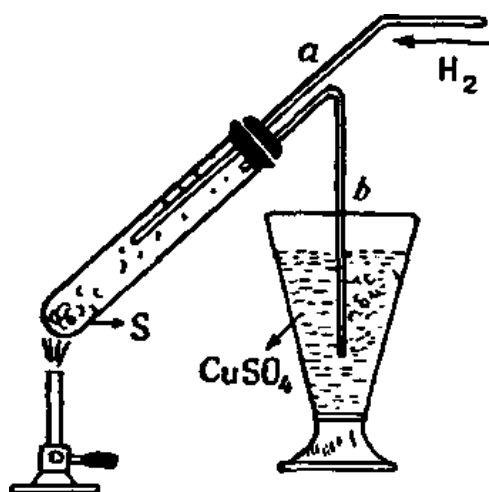


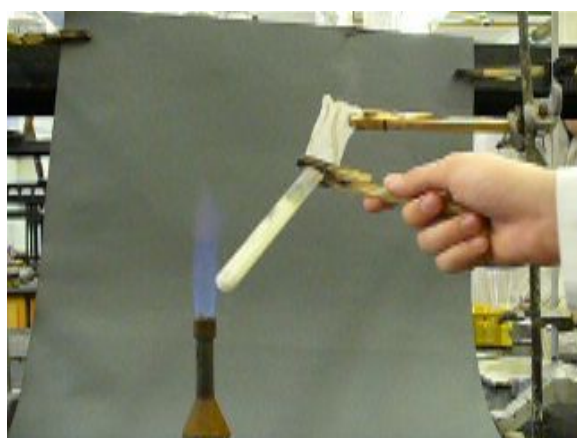
Рис. 142



Природный сульфид меди

в стакане выпадает черный осадок сульфида меди.

Синтетическим способом получения сероводорода на практике не пользуются из-за очень медленно протекающей реакции.



Получение сероводорода и проведение пробы с ацетатом свинца

Опыт. *Получение сероводорода действием какой-либо кислоты на сульфид железа, например по уравнению*



Поскольку реакция между твердым сульфидом железа и раствором HCl (уд. вес 1,12; 1:1) или H₂SO₄ (уд. вес 1,84; 1:5) протекает на холоду, для получения сероводорода можно пользоваться аппаратами Киппа, Сен-Клер Девиля, Вольфа, Фохенталя (см.

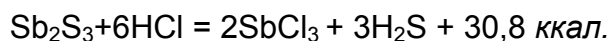
получение газообразного CO₂) или колбой Бунзена с капельной воронкой.

Присутствие сероводорода определяют по запаху или с помощью индикаторной бумаги (фильтровальной бумаги, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, которая чернеет из-за образования сульфида свинца).

Небольшое количество сероводорода можно получить в пробирке с отводной трубкой.

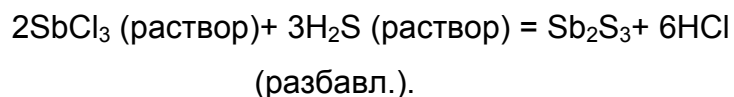
Полученный в этом опыте сероводород бывает загрязнен водородом (образующимся в результате реакции железа с соответствующей кислотой), парами HCl и воды.

Опыт. *Получение чистого сероводорода при нагревании природной трехсернистой сурьмы Sb_2S_3 (антимонита) с концентрированной соляной кислотой.* Реакция протекает по уравнению

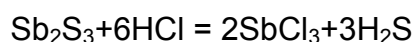


Для опыта пользуются приборами, которые можно нагревать на огне.

В колбу Вюрца кладут небольшое количество антимонита и закрывают ее пробкой, в которую вставляют капельную воронку. В капельную воронку наливают концентрированную HCl . После приливания HCl к антимониту и нагревания колбы образуется треххлористая сурьма и выделяется сероводород. Если берется разбавленная соляная кислота, то в присутствии сероводорода на холоду реакция протекает в обратном направлении:



Чтобы показать, что реакция



протекает в обоих направлениях, в стеклянный цилиндр вводят небольшое количество трехсернистой сурьмы, к которой добавляют концентрированную HCl (уд. вес 1,19). Образующаяся треххлористая сурьма полностью и H_2S частично остаются в растворе.

Если добавить немного дистиллированной воды, то реакция идет в обратном направлении и в верхней части раствора образуется красно-оранжевый осадок трехсернистой сурьмы.

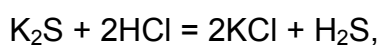
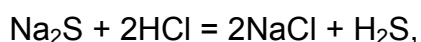
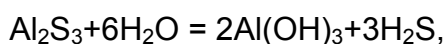


Антимонит с длиной кристаллов более 40 см.

С разбавленной HCl трехсернистая сурьма реагирует медленно. При нагревании равновесие реакции смещается вправо, поскольку сероводород по мере его образования улетучивается.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ГИДРОЛИЗОМ СУЛЬФИДОВ ИЛИ ДЕЙСТВИЕМ РАЗБАВЛЕННЫХ КИСЛОТ НА СУЛЬФИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опыт. Сероводород получают действием воды или разбавленной HCl на сульфиды натрия Na_2S , калия K_2S и алюминия Al_2S_3 . Уравнения реакций:



Опыты проделывают в пробирке с отводной трубкой. Реакции идут быстрее при нагревании.

Опыт. *Получение сероводорода нагреванием порошка серы с парафином, канифолью, нафталином или смолой.* Для смеси берут одинаковое количество обоих компонентов или одну часть парафина (канифоли и т. д.) на три части серы.

Сероводород этим способом получают при нагревании смеси в колбе с отводной трубкой. Нагревание регулируют так, чтобы получить равномерный ток сероводорода. Кроме сероводорода, образуется легко удаляемый из реакционного сосуда губчатый уголь.

Если необходимо получить небольшое количество сероводорода, то опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО СЕРОВОДОРОДА

Для освобождения сероводорода от примеси HCl сероводород пропускают через промывные склянки с дистиллированной водой или раствором сульфида щелочного металла, а затем для освобождения от паров воды — через осушительные колонки с безводным хлористым кальцием, фосфорным ангидридом на силикагеле или через промывную склянку с глицерином.

Собирают сероводород в различные сосуды путем вытеснения из них воздуха или же в пробирки над ртутью.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сероводород представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом тухлых яиц. Сероводород ядовит. Небольшое его

содержание в воздухе вызывает головную боль; вдыхание больших количеств может привести к параличу дыхательного центра. Противоядием служит свежий воздух и вдыхание очень небольшого количества хлора.

Растворимость сероводорода в воде. При 0° и 1 атм давления 1 л воды растворяет 4,7 л сероводорода; при 20° в 1 л воды растворяется 3 л сероводорода; такой раствор называют сероводородной водой. Сероводородная вода готовится путем растворения газообразного H_2S в дистиллированной или освобожденной от воздуха кипяченой воде. Для растворения пользуются наполненной водой круглодонной колбой, укрепленной в штативе, как показано на рис. 143, а.

По изогнутой стеклянной трубке пропускают слабый ток сероводорода. Оставшийся непоглощенным сероводород сначала скапливается в верхней части **А** и лишь затем начинает выходить пузырьками через горлышко колбы.

По сравнению с простым пропусканием сероводорода через дистиллированную воду этот способ благодаря большему контакту сероводорода с водой обеспечивает наиболее полное его растворение и более быстрое насыщение раствора. Ток сероводорода регулируют таким образом, чтобы число пузырьков газа, выходящего через шейку колбы, было в несколько раз меньше, чем число пузырьков, поступающих в колбу.

Работу по приготовлению сероводородной воды ведут под тягой.

На рис. 143, б показан реакционный сосуд для растворения сероводорода в воде под давлением. В шейке колбы укрепляют пробку, через которую проходят две стеклянные трубки. По одной из них поступает сероводород, по второй удаляется воздух и избыток сероводорода из колбы; ко второй трубке должна быть присоединена резиновая трубка с зажимом Гофмана.

В начале опыта открывают зажим и пропускают ток сероводорода для удаления из

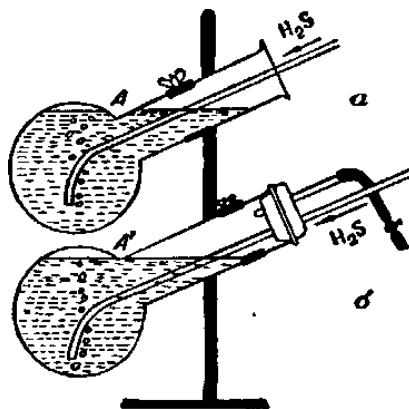


Рис. 143

прибора воздуха, затем ток сероводорода продолжают пропускать при закрытом зажиме. Время от времени, когда сероводород перестает растворяться и под пробкой создается высокое давление, зажим открывают.

Сероводородную воду хранят в совершенно полных склянках темного стекла, в темном и холодном месте, так как в присутствии воздуха (если он есть в склянке) и на свету даже при обычной температуре сероводородная вода разлагается.



Природный источник сероводородной воды

Разложение сероводородной воды приводит к появлению мути из-за образования коллоидного раствора серы.

В спирте сероводород растворяется лучше, чем в воде. Один объем спирта при 0° С растворяет 18 объемов, при 10°—12, а при 20° — 10 объемов H₂S.

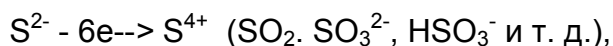
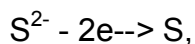
Сероводород кипит при —60,7°, затвердевает при —85,6°.

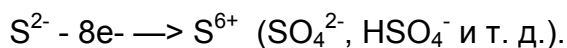
При 0° С сероводород сжижается под давлением 10 *атм*, а при 10° — под давлением 14 *атм*.

В твердом состоянии сероводород существует в трех различных модификациях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сероводород — сильный восстановитель. Восстановительные свойства сероводорода обусловлены присутствием в его молекуле двухвалентного отрицательно заряженного иона S²⁻, очень легко отдающего свои электроны по следующим схемам:

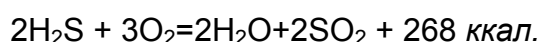
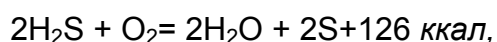




Окисление сероводорода перманганатом калия, бихроматом калия, хлорным железом, хлором, бромом, иодом и азотной кислотой было показано в опытах получения свободной серы.

Опыт. Горение сероводорода. Чистый сероводород на воздухе горит спокойным голубым пламенем. Смесь его с воздухом (4,3— 45,5% сероводорода) при комнатной температуре и обычном давлении сгорает со взрывом; поэтому при поджигании тока сероводорода предварительно убеждаются в его чистоте.

Горение сероводорода может протекать по одному из следующих уравнений:



Первое уравнение соответствует неполному сгоранию сероводорода, второе — полному.

Неполное сгорание происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода.

Для наблюдения за горением сероводорода в пробирку кладут два-три кусочка сернистого железа, наливают 6—8 мл HCl (1:1), закрывают пробирку пробкой с пропущенной через нее оттянутой стеклянной трубкой и после удаления из пробирки воздуха, поджигают выделяющийся сероводород.

Горение сероводорода можно продемонстрировать подобно тому, как демонстрировалось горение водорода (оттянутую стеклянную трубку при этом соединяют с источником сероводорода).

Если подержать над пламенем сероводорода холодный предмет, например холодную сухую колбу, на холодной поверхности появляются мельчайшие капельки воды, образовавшейся в результате окисления сероводорода.

Если в пламени сероводорода подержать холодную фарфоровую чашку, на ней образуется желтый налет серы, образовавшейся в результате неполного сгорания сероводорода.

При направлении пламени горящего сероводорода на спокойную поверхность воды в кристаллизаторе на ней появляются следы серы из-за неполного сгорания сероводорода.

При полном сгорании сероводорода образуется сернистый газ (бесцветный, с резким запахом) и пары воды.

Опыт. Каталитическое окисление сероводорода воздухом под влиянием активированного угля. Этот способ применяется на практике для обессеривания коксового газа. Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором, указанным на рис. 144. Полученный в аппарате Киппа сероводород пропускают через промывную склянку с глицерином, затем через и-образную трубку с безводным CaCl_2 .

Трехгорлая склянка, наполовину заполненная рыхлой стеклянной ватой, служит для смешивания сероводорода с воздухом.

Эта склянка должна быть соединена с газометром, наполненным воздухом, из которого он попадает в трехгорлую склянку, пройдя предварительно через промывную

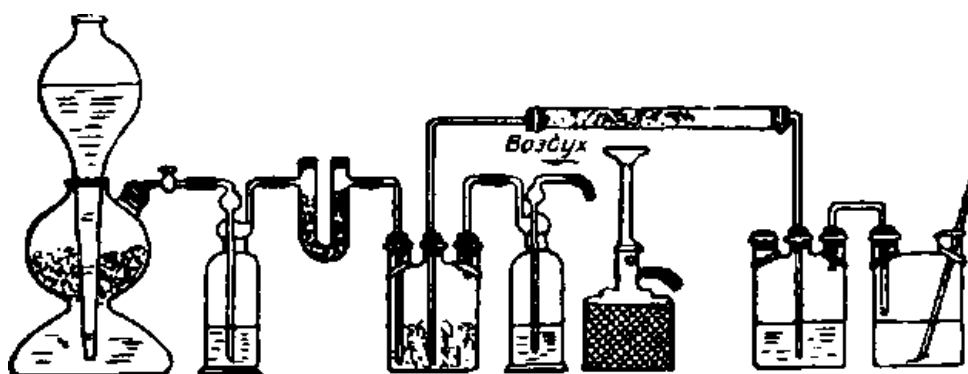


Рис. 144

склянку с концентрированной H_2SO_4 . Трехгорную склянку соединяют также с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 30 см и диаметром 1,5 см, которая последовательно соединяется с двумя склянками. В первую склянку наливают



Промышленные установки каталитического окисления сероводорода

подкрашенную фуксином воду, во вторую — раствор технического гидрата окиси натрия.

Тугоплавкую трубку заполняют наполовину гранулированным активированным углем и закрепляют его с обеих сторон тампонами стеклянной ваты.

Перед началом опыта активированный уголь прокаливают в закрытом железном тигле с последующим охлаждением в эксикаторе.

При проведении опыта через прибор пропускают слабый ток сероводорода, нагревают активированный уголь до начала каления и пропускают из газометра воздух с дебитом приблизительно в три раза большим дебита сероводорода.

Через некоторое время в свободной части тугоплавкой трубки наблюдается образование желтого налета серы и конденсирование капелек воды.

Поступление газа регулируют таким образом, чтобы после удаления газовой горелки активированный уголь оставался раскаленным под влиянием тепла сильно экзотермической реакции окисления сероводорода.

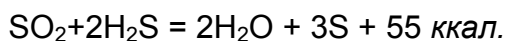
Поступление воздуха усиливают приблизительно в 10 раз после образования во второй половине трубки желтого налета серы; при этом происходит обесцвечивание фуксина.

По окончании опыта прекращают нагревание и подачу сероводорода, но продолжают пропускать воздух до полного остывания прибора.

При отсутствии газометра воздух просасывают через прибор при помощи насоса, трубку от которого присоединяют к последней двугорлой склянке.

Пользоваться в этом опыте кислородом вместо воздуха запрещается.

Опыт. *Окисление сероводорода сернистым газом.* Реакция протекает по уравнению



Эта реакция протекает самопроизвольно уже при обычных условиях и с заметной скоростью в присутствии очень малых количеств воды, играющей роль катализатора. Приведенная реакция лежит в основе образования в природе самородной серы; оба участвующие в этой реакции газа обнаруживаются при извержении вулканов.

Для опыта берут два цилиндра одинакового диаметра, но по емкости один должен быть вдвое больше другого.

Большой цилиндр со смоченными водой внутренними стенками наполняют H_2S , применяя способ вытеснения воздуха, и накрывают стеклянной пластинкой или

картонкой. Меньший цилиндр наполняют тем же способом SO_2 , накрывают стеклянной пластинкой и ставят в перевернутом положении на цилиндр с H_2S .

Вынимают стеклянные пластинки и переворачивают несколько раз цилиндры, прижимая их друг к другу. Наблюдают появление в них дыма, образованного из очень мелких частиц серы, оседающих на стенках цилиндров.

По окончании опыта цилиндры наполняют водой; в противном случае их трудно будет отмыть. Вместо цилиндров можно использовать банки.

Чтобы показать каталитическое действие воды в реакции между H_2S и SO_2 , пользуются прибором, изображенным на рис. 145. Тщательно просушенные газы H_2S и SO_2 поступают в колбу 3, куда затем добавляют воду.

Полученный в аппарате Киппа сероводород очищается в промывной склянке 1, содержащей глицерин или насыщенную сероводородную воду, просушивается в осушительной колонке 2 с безводным хлористым кальцием и по трубке А поступает в трехлитровую колбу 3. Сернистый газ, полученный в колбе 5 действием концентрированной H_2SO_4 на 40%-ный раствор безводного Na_2SO_3 и очищенный в промывной склянке 4 с концентрированной H_2SO_4 поступает в колбу 3 по трубке В. По трубке С при помощи капельной или обычной воронки с резиновой трубкой и зажимом в колбу 3 вводят воду.

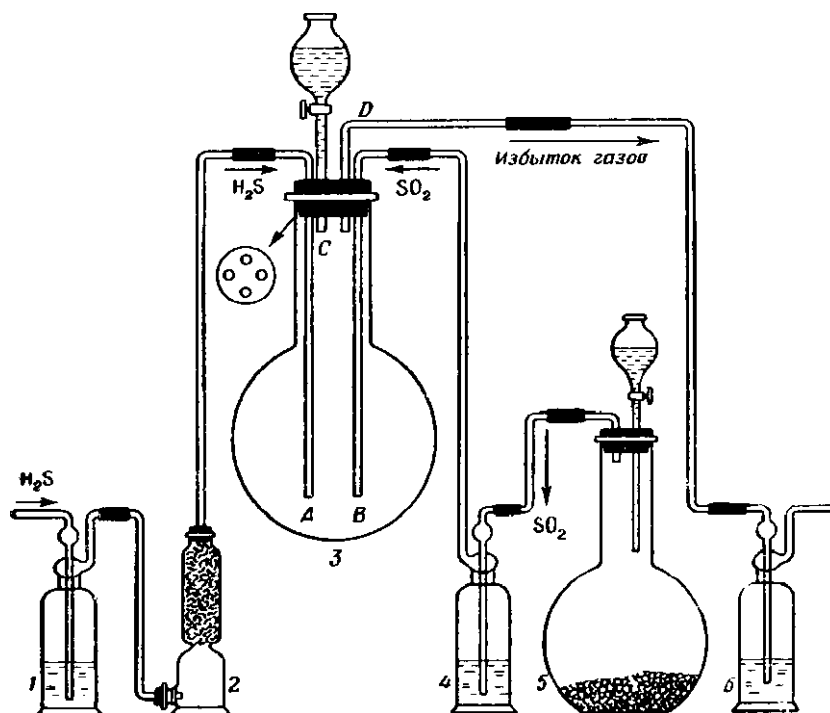


Рис. 145

Избыток газов из колбы 3 удаляется по трубке D в промывную склянку 6 с концентрированным раствором NaOH либо в вытяжную трубу.

Ток газов регулируют так, чтобы в колбу 3 поступало одновременно на каждый объем SO₂ по два объема H₂S.

Когда колба 3 заполнится смесью газов, из капельной воронки вводят небольшое количество горячей воды. Выделяющаяся свободная сера оседает на стенках колбы, образуя желтый налет.

Вместо колбы 3 можно воспользоваться четырехгорлой склянкой или колбой с тремя боковыми тубусами.

Если сероводород на холоду пропускать в пробирку с концентрированным раствором сернистой кислоты H₂SO₃, то раствор становится похожим на молоко из-за образования коллоидной серы, которая выпадает при добавлении раствора NaCl.

Опыт. *Восстановление сероводородом серной кислоты.* При пропускании сероводорода на холоду через концентрированную серную кислоту протекает следующая реакция:

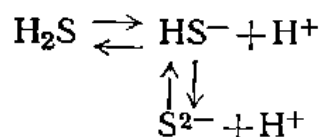


При нагревании выделяется только сернистый газ, так как образующаяся сера немедленно вступает в реакцию с концентрированной H₂SO₄ (см. опыт восстановления серой концентрированной H₂SO₄).

Приведенная выше реакция не позволяет пользоваться концентрированной серной кислотой для просушки сероводорода или для получения его из сернистого железа.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРОВОДОРОДА

Сероводородная кислота (раствор сероводорода в воде) принадлежит к числу слабых кислот; она немного слабее угольной кислоты. В водном растворе H₂S диссоциирует:

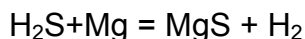


Константы диссоциации этой кислоты имеют следующие значения: $K_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-15}$.

Опыт. Для определения кислых свойств сероводорода в водном растворе к нему добавляют нейтрального раствора лакмуса (нельзя пользоваться основным

раствором!) или вносят в атмосферу газообразного сероводорода фильтровальную бумагу, смоченную нейтральным раствором лакмуса.

Если в стакан с сероводородной водой всыпать немного порошка магния, жидкость «вскипает» от выделяющегося водорода и сероводорода. При этом протекает следующая реакция:



СОЛИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

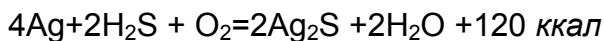
Соли сероводородной кислоты называются сернистыми металлами или сульфидами. Сульфиды могут быть нейтральными и кислыми (гидросульфиды).

Получение сульфидов путем непосредственного соединения металлов с серой на холоду или при нагревании описано в разделе, -посвященном химическим свойствам серы.

Сульфиды можно также получать при взаимодействии сероводорода и окислителей с металлами или в результате реакций взаимодействия сероводорода (сульфида аммония) с ионами ряда металлов в растворе.

Опыт. При погружении в сероводородную воду серебряной пластинки или монеты она чернеет вследствие образования на ее поверхности сульфида серебра.

Реакция протекает с участием кислорода воздуха:



Эта реакция объясняет, почему серебряные предметы в присутствии сероводорода быстро чернеют. В присутствии сероводорода темнеют также и медные предметы из-за образования сульфида меди по следующему уравнению:



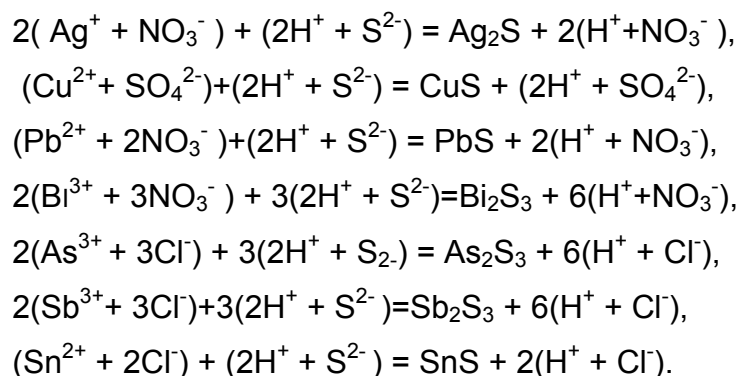
Осаждение сульфидов свинца (слева), меди (в центре) и серебра (справа).



Иногда наравне с черным сульфидом образуется и синий сульфид одновалентной меди.

Опыт. При действии на растворы нитрата серебра, сульфата меди, нитрата свинца, нитрата висмута, треххлористого мышьяка, треххлористой сурьмы и хлористого олова, сероводородной воды или при пропускании через эти растворы газообразного сероводорода образуются сульфиды соответствующих элементов, выпадающие в виде осадков.

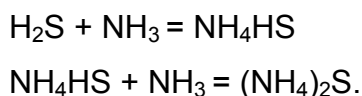
Реакции протекают по следующим уравнениям:



Сульфиды серебра, меди и свинца имеют черный цвет, сульфид висмута — бурый, мышьяка и олова — желтый, а сурьмы — оранжевый.

Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем сушат при 105—110°.

Опыт. *Получение бесцветного сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и полисульфидов.* При насыщении 10%-ного раствора аммиака сероводородом образуется сульфид аммония по реакции, протекающей в две стадии:



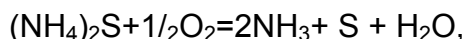
Бесцветный сульфид аммония в растворе имеет щелочной характер:

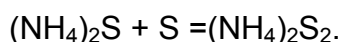


В твердом состоянии сульфид аммония получают из газообразного аммиака и сероводорода при —18°.

Теряя аммиак, сульфид аммония превращается в NH_4HS , который легко улетучивается при комнатной температуре.

Кислород воздуха окисляет сульфид аммония, освобождая серу, которая соединяется с бесцветным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, образуя полисульфиды $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ желтого цвета:

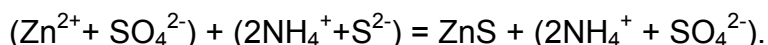
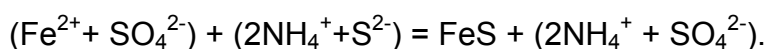
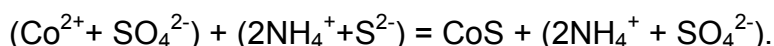
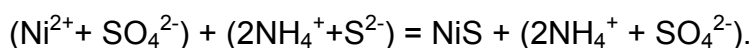




Полисульфиды можно также, получать при растворении серы в сульфиды.

Окраска полисульфидов бывает от желтой до красно-оранжевой; цвет их становится более темным по мере увеличения содержания серы. Высшие полисульфиды очень легко теряют серу.

Опыт. При действии бесцветного раствора сульфида аммония на растворы сульфата никеля, нитрата кобальта, хлорида двухвалентного железа и хлорида цинка получают сульфиды соответствующих металлов в виде осадка по уравнениям;



Сульфиды никеля, кобальта и железа окрашены в черный цвет, а сульфид цинка — в белый. Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем просушивают при 105—110°.

СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ

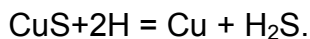
Большинство нейтральных сульфидов трудно растворимо в воде, за исключением Na_2S , K_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Они бывают окрашенными в черный, белый, желтый, бурый, оранжевый и другие цвета.

Большинство сульфидов — твердые, кристаллические, хрупкие вещества.

При прокаливании их на воздухе получают окислы соответствующих металлов и сернистый газ.

Сульфиды металлов могут восстанавливаться металлами, выделяющими больше тепла при образовании сульфидов, или водородом в момент его выделения.

Опыт. Восстановление сульфида двухвалентной меди водородом. Реакция протекает по уравнению:



В химический стакан емкостью 200—250 мл наливают 160—200 мл раствора сульфата натрия и погружают в него два электрода, укрепленные в пробковом или картонном кружке (рис. 146). Анодом служит угольный стержень длиной 12—14 и диаметром 0,5—0,8 см, а катодом — толстая медная проволока с нанесенным на нее слоем сульфида, который получают внесением чистой медной проволоки в пары серы. Катод укрепляют в стеклянной трубке при помощи пробки, через которую пропускают небольшую отводную трубочку.

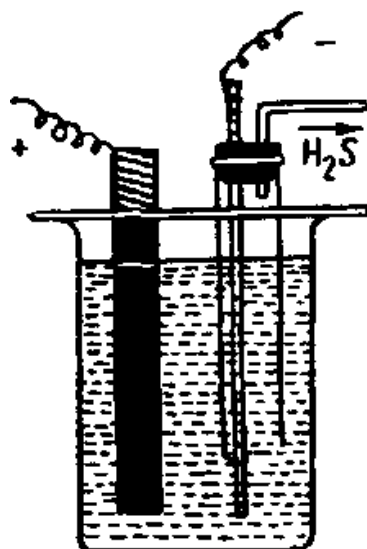


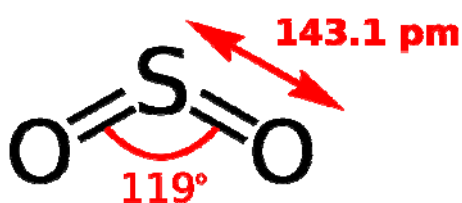
Рис. 146

При соединении электродов с источником электрического тока, состоящим из двух-трех соединенных последовательно аккумуляторов с включением в цепь переменного сопротивления, амперметра и вольтметра, на катоде начинает выделяться сероводород и черная проволока становится красной.

Водород, выделяющийся при электролизе сульфата натрия, восстанавливает сульфид меди до металлической меди, окисляясь до сероводорода.

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ SO_2 (ДВУОКИСЬ СЕРЫ ИЛИ СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД)

Природа этого газа была установлена Лавуазье, объемный состав определен Гей-Люссаком, а основные свойства его стали хорошо известны после исследований Штала.

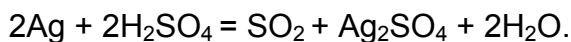
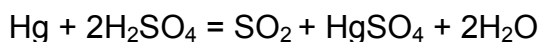


Сернистый газ выделяется действующими вулканами и сольфатарами.

Двуокись серы, содержащая в своей молекуле атомы серы с промежуточным зарядом 4+, может быть получена восстановлением соединений шестивалентной серы, при реакциях обмена соединений четырехвалентной серы, как, например, нейтральных или кислых сульфитов и кислот, или при окислении соединений серы низшей валентности и свободной серы S.

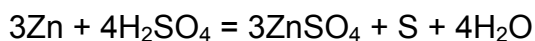
ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (ШЕСТИВАЛЕНТНАЯ СЕРА КИСЛОТНОГО РАДИКАЛА ЯВЛЯЕТСЯ ОКИСЛИТЕЛЕМ)

а) Частичное восстановление концентрированной H_2SO_4 (при нагревании) металлами, расположенными в ряду активности правее водорода (Cu, Hg, Ag); уравнения реакций:

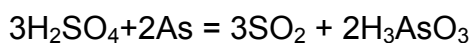
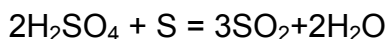


Реакция Cu и конц. H₂SO₄

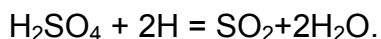
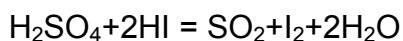
Металлы, стоящие левее водорода, для этой цели непригодны, поскольку шестивалентная сера ими восстанавливается не только до четырехвалентной, но также до свободной и даже до отрицательно заряженной двухвалентной серы по следующим уравнениям:



б) Полное восстановление неметаллами концентрированной H₂SO₄ (например, серой, мышьяком и углеродом) при нагревании протекает по уравнениям:



в) Восстановление серной кислоты различными восстановителями, например HBr, HI, H₂S, 2H и др. (при избытке H₂SO₄), протекает по уравнениям:



Некоторые из приведенных выше реакций восстановления серной кислоты рассматривались при исследовании бромистого водорода, йодистого водорода, сероводорода и серы.

Опыт. *Получение двуокиси серы действием концентрированной серной кислоты на металлическую медь или ртуть при нагревании.* Прибор собирают под тягой в соответствии с рис. 147. В колбу Вюрца емкостью 250—500 мл вводят 30—50 г стружек, фольги или мелких кусочков металлической меди и через капельную воронку — около 70 мл концентрированной H_2SO_4 . Выделяющуюся в колбе

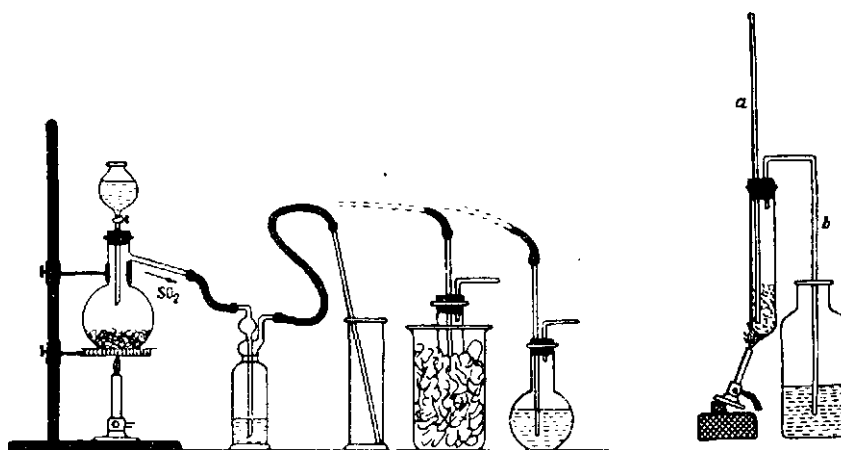


Рис. 147 и Рис. 148

Вюрца двуокись серы пропускают через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 и собирают в цилиндр. В том случае, когда хотят получить SO_2 в жидком состоянии, его направляют в прибор для сжижения, а если необходим водный раствор (сернистая кислота) — в колбу с водой. Как прибор для сжижения, так и колбу с водой соединяют с сосудом, наполненным раствором $NaOH$ (1 : 5) для поглощения избытка сернистого газа.

Вместо прибора для сжижения газов (см. опыт по сжижению хлора) можно пользоваться U-образной трубкой или длинной пробиркой, которые помещают в охлаждающую смесь, состоящую из трех частей снега или толченого льда и одной части поваренной соли; такая смесь позволяет получить температуру -21° .

Колбу Вюрца нагревают на песочной бане до температуры не выше 340° (точка кипения H_2SO_4). Выделяющийся SO_2 собирают в виде газа, сжижают или растворяют в воде. SO_2 собирают в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха, или над ртутью. Проверку заполнения сосудов сернистым газом производят при помощи горячей лучинки, которая гаснет в нем. Колбу нагревают постепенно и осторожно.

Для получения газообразного SO_2 и его водного раствора можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 148. Пробирку с медными стружками и концентрированной H_2SO_4 закрывают резиновой пробкой, через которую должны быть пропущены две трубки *a* и *b*. Прямая трубка *a* длиной 20 см является предохранительной для предупреждения засасывания воды в пробирку при получении раствора сернистого газа. Трубка *b*, согнутая, как указано на рисунке, служит для отвода сернистого газа. Когда при остывании пробирки в ней снижается давление, вода начинает подниматься по трубке *b*, но в это же время в трубке *a* снижается уровень серной кислоты. Благодаря тому что атмосферный воздух по трубке *a* проникает в пробирку еще до того, как вода успеет подняться по трубке *b* до высшей точки, в пробирке уравнивается давление и вода из трубки *b* вновь опускается в склянку.

Для получения водного раствора двуокиси серы можно пользоваться прибором, который применялся для получения сероводородной воды.

Пользуясь прибором, показанным на рис. 147, можно получить SO_2 , если внести в колбу Вюрца 50 г ртути и 200 г концентрированной H_2SO_4 .

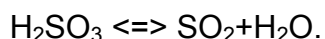
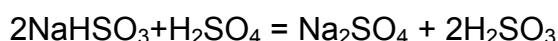
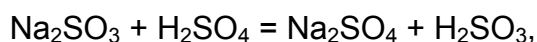
Опыт. *Получение сернистого газа при действии концентрированной H_2SO_4 на уголь.* Опыт проводят под тягой с небольшим количеством вещества в пробирке или колбочке с отводной трубкой, соединенной с тремя промывными склянками. Первая промывная склянка с водным раствором иода в йодистом калии служит для открытия SO_2 , вторая склянка, наполненная раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, — для открытия CO_2 и третья склянка с раствором NaOH (1 : 5) служит для поглощения избытка газов.

Неудобство этого способа заключается в том, что наряду с SO_2 образуется и CO_2 , а иногда и CO . Опыт ведут при нагревании не выше 340° .

Получение SO_2 действием концентрированной H_2SO_4 на порошок серы при нагревании (не выше 340°C) было описано в разделе, посвященном свойствам серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ H_2SO_4 НА НЕЙТРАЛЬНЫЕ И КИСЛЫЕ СУЛЬФИТЫ

Реакции протекают по уравнениям:



Это наиболее широко применяемый в лабораторной практике способ получения сернистого газа. Он не требует особой предосторожности, особого внимания, сложной аппаратуры и т. д.

Опыт проводится при обычной температуре, однако подогревание ускоряет реакцию, поскольку при этом происходит усиленное разложение сернистой кислоты H_2SO_3 .

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 147 под тягой. В колбу Вюрца вносят безводный или смоченный водой сульфит натрия или наливают его 40% -ный раствор, а в капельную воронку — концентрированную H_2SO_4 .

Серную кислоту в колбу вводят малыми порциями, постепенно; каждую последующую порцию вводят только после того, как прореагировала предыдущая.

Если пользуются безводным Na_2SO_3 , то в воронку наливают 40%-ную серную кислоту, а при работе с сульфитом, смоченным водой, или с 40%-ным раствором его применяют 96%-ную H_2SO_4 .

Выделение сернистого газа регулируют либо введением в колбу серной кислоты, либо подогреванием колбы.

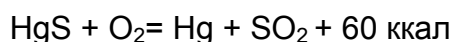
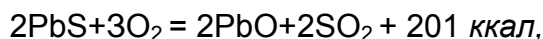
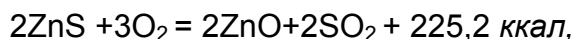
Для получения сернистого газа можно также пользоваться 40%-ным раствором NaHSO_3 и H_2SO_4 (1 : 1).

Сернистый газ можно собирать в пробирки или цилиндры над ртутью, можно сжигать его или растворять в дистиллированной воде.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА И ПРОКАЛИВАНИЕМ (ОБЖИГОМ) СУЛЬФИДОВ (ПИРИТА)

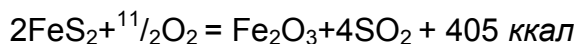
Получение сернистого газа при полном сгорании сероводорода описано в разделе, посвященном свойствам H_2S .

Опыт. *Получение SO_2 при обжиге сульфидов.* Сернистый газ получают при обжиге цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS , киновари HgS . Уравнения реакций:



Обжиг сульфидов проводят в тиглях или специальных печах при 400—500°. После начала реакции выделяется тепло и его достаточно для продолжения реакции.

Опыт. *Получение сернистого газа при обжиге пирита.* Процесс протекает по уравнению



Обжиг пирита проводят в тугоплавкой стеклянной трубке длиной 14—20 см и диаметром 8—10 мм, согнутой под углом 125°.



Пирит – один из основных источников получения SO_2 в промышленности

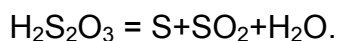
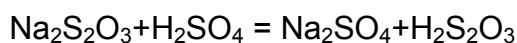
приблизительно до 400°, убирают горелку; сера горит в трубке синим пламенем.

За неимением изогнутой трубки обжиг можно вести в прямой тугоплавкой трубке, укрепив ее в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к горизонтальному положению, а также в специальной печи для обжига или в фарфоровом тигле.

Для промышленных целей сернистый газ получают обжигом сульфидов (пирита) или сжиганием серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению



В результате реакции между тиосульфатом и серной кислотой образуется тиосерная кислота; это неустойчивое соединение, распадающееся по типу внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на серу, сернистый газ и воду.

Опыт. Поскольку реакция протекает на холоду, для опыта можно пользоваться пробиркой с отводной трубкой, колбой Вюрца с капельной воронкой и любым другим

В изгиб трубки кладут несколько кристаллов пирита, укрепляют трубку в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к вертикальному положению и нагревают газовой горелкой изогнутую часть трубки.

Через нижний конец в трубку поступает воздух, а через верхний конец выделяется сернистый газ.

Нагрев трубку

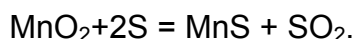
прибором, который позволяет получать SO₂ при взаимодействии твердого и жидкого вещества или двух растворов.

Для опыта пользуются кристаллическим Na₂S₂O₃·5H₂O или его концентрированным раствором и концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СВОБОДНОЙ СЕРЫ

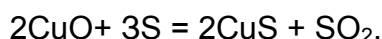
Взаимодействие серы с кислородом (горение) описано при рассмотрении свойств серы, а реакция серы с кислородом, выделяющимся при разложении бертолетовой соли, описана при рассмотрении свойств последней.

Опыт. *Получение сернистого газа при сильном нагревании (в пробирке с отводной трубкой или в тугоплавкой трубке) смеси, состоящей из 4 вес. ч. тонко измельченного порошка MnO₂ и 3 вес. ч. тонко измельченного порошка серы.* В основе этого способа получения сернистого газа лежит реакция



Для облегчения выделения сернистого газа пробирку закрепляют в горизонтальном положении и время от времени постукивают по ней пальцем.

Если хотят получить сернистый газ при более низкой температуре, пользуются смесью, состоящей из тонко измельченных порошков 4 вес. ч. окиси меди и 1 вес. ч. серы; в этом случае протекает следующая реакция:



ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ПРИ СЖИГАНИИ СЕРОУГЛЕРОДА

Реакция протекает по уравнению

$\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 258,3 \text{ ккал.}$ Сероуглерод сжигают в тигле.

Этот способ позволяет получить сернистый газ без примеси серного ангидрида.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях двуокись серы — бесцветный газ с характерным резким запахом; он создает неприятное ощущение во рту.

Сернистый газ раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и вызывает их воспаление (хрипоту, кашель, удушье), потерю аппетита и даже потерю сознания.

Сернистый газ ядовит, поэтому все опыты с ним проводят под тягой.



Сероуглерод

Плотность сернистого газа при 0° и давлении 760 мм рт. ст. равна 2,93 г/л. Так как сернистый газ тяжелее воздуха, его собирают, применяя способ вытеснения воздуха; его можно также переливать из одного сосуда в другой, подобно жидкости.

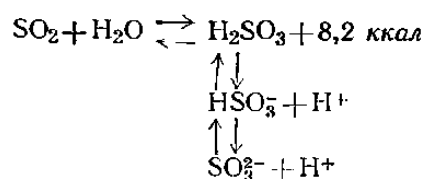
Опыт. *Диффузия сернистого газа.* Стекланный цилиндр высотой 25—30 и диаметром 5—8 см накрывают картонкой, через которую пропускают воронку с длинным горлышком, достигающим почти до дна цилиндра. С внутренней стороны к картонке кнопкой или булавкой прикрепляют листок фильтровальной бумаги, смоченной синим раствором лакмуса.

Через воронку наливают в цилиндр 10—20 мл водного раствора SO₂, но так, чтобы не облить лакмусовую бумагу.

По истечении некоторого времени, необходимого для диффузии сернистого газа, лакмусовая бумага краснеет.

Растворимость сернистого газа в воде

При 0° один объем воды растворяет 40 объемов сернистого газа. Растворение сопровождается следующими химическими реакциями:



Сернистая кислота неустойчива. При нагревании приведенные выше равновесия смещаются влево. Водный раствор сернистой кислоты обладает резким запахом из-за наличия значительного количества химически не связанного с водой сернистого газа.

Опыт. Наполненный сернистым газом и накрытый стеклянной пластинкой цилиндр переворачивают в большой кристаллизатор с водой, к которой предварительно должно быть добавлено 2—3 капли NH₄OH и 2—3 капли синего раствора лакмуса. После удаления стеклянной пластинки вода постепенно поднимается в цилиндр и изменяет свой цвет.

Из-за меньшей растворимости в воде SO₂ по сравнению с хлористым водородом опыт «Фонтан», описанный при рассмотрении свойств HCl, с сернистым газом не удастся.

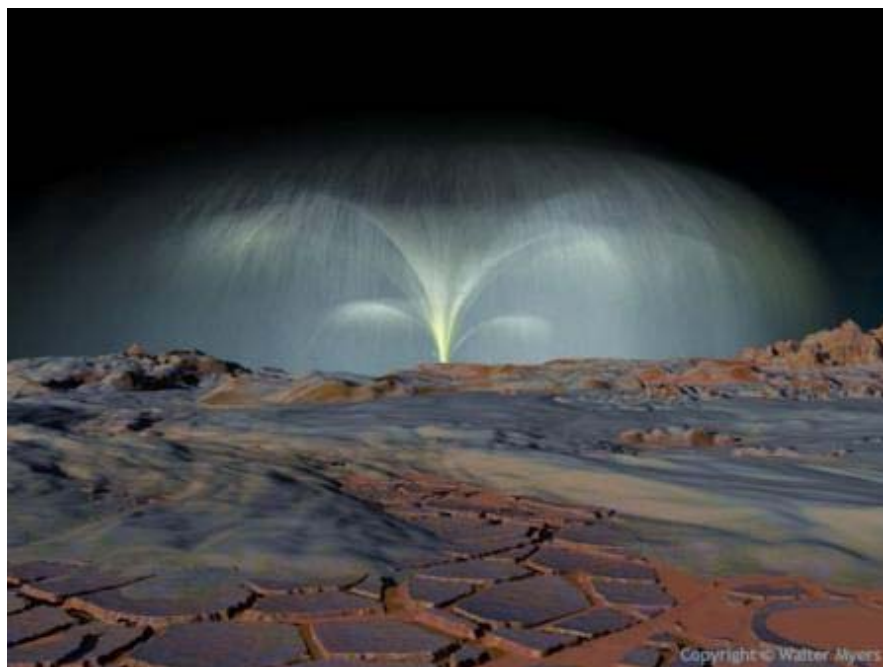
Точка кипения сернистого газа —10°; как уже упоминалось при рассмотрении способов его получения, он очень легко сгущается в бесцветную жидкость.

Жидкий SO₂ применяется в качестве растворителя для многих неорганических и органических веществ. Диэлектрическая проницаемость SO₂ невелика, и поэтому

сильные электролиты (например, хлориды, иодиды и др.) в жидком SO_2 мало диссоциированы.

Удельный вес жидкого SO_2 равен 1,46 г/мл.

При испарении жидкого сернистого газа происходит понижение температуры до -50° .



Согласно одной из гипотез на спутники Юпитера Ио вулканы извергают жидкий SO_2 . Фонтаны выбросов поднимаются на сотни километров над поверхностью небесного тела.

Опыт. *Понижение температуры при испарении жидкого сернистого газа.* В шейке большой и сухой склянки укрепляют пробирку с жидким сернистым газом. Пробирку закрывают пробкой, через которую проходят три трубки (рис. 149). Закрытый конец тонкостенной стеклянной трубки со ртутью опускают в жидкий сернистый газ.

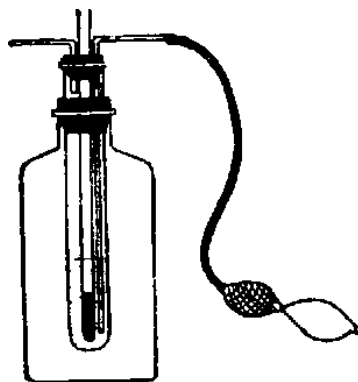


Рис. 149

Внешний конец открытой с обеих сторон второй трубки соединяют с резиновой грушей при помощи резиновой трубки; другой конец трубки опускают почти до дна в пробирку с жидким сернистым газом.

Третья трубка, соединенная с резиновой трубкой, служит для отвода испаряющегося сернистого газа в вытяжную трубу.

В результате испарения сернистого газа (процесс ускоряется, если через пробирку продувать воздух) происходит значительное понижение температуры и ртуть в трубке замерзает.

Температура плавления сернистого газа -73° . Критическая температура сернистого газа $+157^{\circ}$; поэтому его хранят в жидком состоянии в стальных цилиндрах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сернистый газ не горит и не поддерживает горения

Опыт. В штативе над тиглем с серой укрепляют в вертикальном положении стеклянную трубку длиной 40—70 и диаметром 5—6 см. При помощи крючка через верхний конец в трубку вставляют горящую свечу.

Если серу в тигле зажечь, то образующийся сернистый газ заполняет трубку и свеча гаснет.

Горящая лучинка (или свеча) в атмосфере сернистого газа гаснет. Сернистый газ не поддерживает горения, и на этом основано его применение при тушении пожара. Так, в случае если в печном дымоходе загорелась сажа, в горящую печь можно бросить серу, и образующийся сернистый газ погасит пламя в трубе.

Обесцвечивание сернистым газом и сернистой кислотой

Многие красители, соединяясь с сернистым газом, сернистой кислотой или сульфитами, образуют бесцветные или слабо окрашенные соединения. Сернистым газом часто пользуются для обесцвечивания веществ, которые при белении сильными окислителями разрушаются.

Опыт. *Беление шелка, шерсти, конопляного волокна и соломы.* Несколько смоченных в воде шелковых, шерстяных, конопляных волокон или соломинок перевязывают ниткой и опускают в склянку емкостью 3—4 л, заполненную сернистым газом; при этом конец нитки следует закрепить пробкой, которой закрывают склянку. Через 6—7 дней наблюдают почти полное обесцвечивание волокон.

Опыт. *Обесцвечивание экстракта краснокочанной капусты.* Полоску фильтровальной бумаги, смоченную экстрактом краснокочанной капусты, вносят в ток SO_2 ; через некоторое время наблюдают обесцвечивание красного красителя. Для

получения такого экстракта измельченную капусту нагревают непродолжительное время в небольшом количестве воды.

Опыт. *Обесцвечивание красного раствора фуксина.* Через разбавленный раствор красного фуксина пропускают сернистый газ или приливают его водный раствор. Наблюдают обесцвечивание раствора. При нагревании бесцветного раствора сернистый газ улетучивается и прежняя окраска восстанавливается. Обесцвечивание раствора объясняется образованием бесцветного вещества в результате соединения фуксина с сернистым газом. Быстрота обесцвечивания зависит от концентрации растворов.

Опыт. *Обесцвечивание живых цветов.* Для обесцвечивания берут красные розы, незабудки, пионы, ирисы и другие цветы (красные гвоздики и пеларгонии не подходят). Когда хотят добиться хорошего равномерного и быстрого обесцвечивания, цветы предварительно на непродолжительное время погружают в эфир. Это необходимо для того, чтобы растворить воск, покрывающий лепестки цветов и препятствующий действию сернистого газа на краситель лепестков.

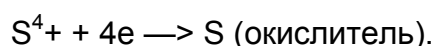
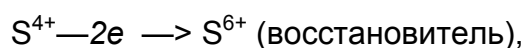
Цветы для обесцвечивания помещают в сосуд с сернистым газом; обычно для этой цели пользуются банкой, большой склянкой или стеклянным колоколом с сернистым газом. Красные или розовые розы и голубые незабудки в атмосфере сернистого газа становятся почти белыми. Обесцвечивание объясняется тем, что в результате взаимодействия между сернистым газом и красителем образуется бесцветное соединение.

Это можно проверить на опыте, если обесцвеченный цветок окунуть в концентрированную H_2SO_4 и сразу же опустить в воду. Цветок снова окрашивается, однако цвет его будет отличаться от прежнего; так, например, незабудка вместо голубой станет фиолетовой.

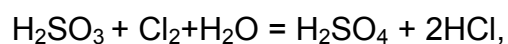
Если обесцвеченный цветок внести в сосуд с хлором, прежний цвет восстанавливается на короткое время, затем снова исчезает вследствие окисления хлором.

Восстановительные и окислительные свойства сернистого газа

Сернистый газ или его водный раствор может действовать и как восстановитель, и как окислитель, так как атомы серы в этом соединении имеют промежуточную положительную валентность:



Опыт. Проверка восстановительных свойств сернистого газа, соответственно окисление сернистой кислоты хлорной и бромной водой и водным раствором иода в йодистом калии. Уравнения реакций:

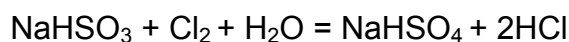


В первой реакции равновесие смещено вправо, во второй и третьей — влево. Чтобы во второй и третьей реакциях сместить равновесие вправо, необходимо добавить в раствор NaHCO_3 для нейтрализации ионов H^+ .

Опыт проводят в пробирках или стаканах, добавляя к водным растворам сернистого газа хлорной, бромной воды или водного раствора иода в йодистом калии. Во втором и третьем случаях наблюдается обесцвечивание желтовато-бурого раствора. Для большей чувствительности третьей реакции, особенно когда имеют дело с очень разбавленными растворами, добавляют крахмального клейстера.

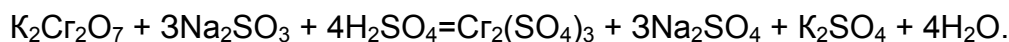
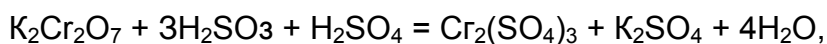
Присутствие серной кислоты открывают при помощи подкисленного раствора хлористого бария.

В текстильной промышленности бисульфитом натрия пользуются для удаления с тканей оставшихся после беления следов хлора; при этом происходит следующая реакция:



Раствор бихромата до и после действия SO_2

Опыт. Восстановление водным раствором сернистого газа или сульфитом натрия бихромата калия в кислой среде. Реакция протекает по уравнениям:

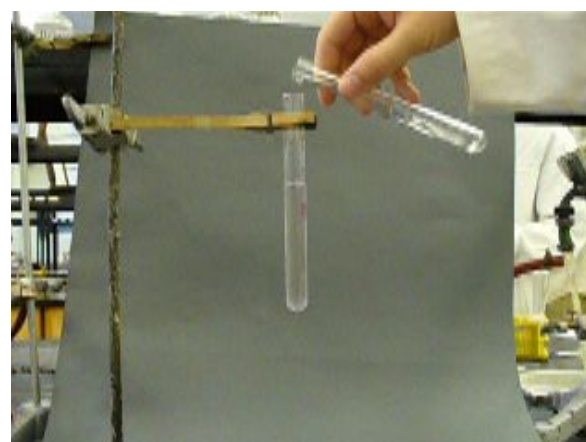
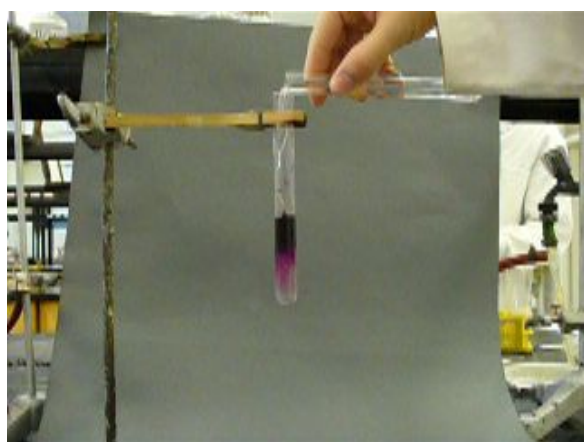
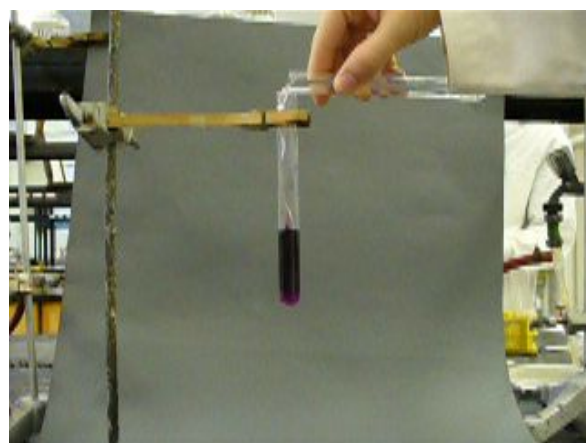
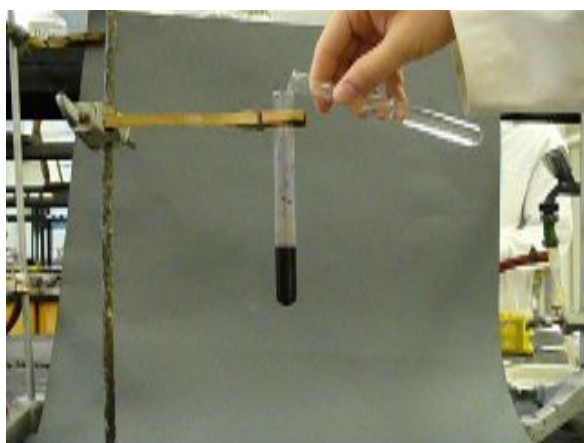


К смеси раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и разбавленной H_2SO_4 добавляют водного раствора сернистого газа или сульфита натрия; через смесь можно пропускать также сернистый газ. Из оранжевого раствор становится зеленым. Опыт проводят в пробирке.

Опыт. Восстановление перманганата калия в кислой среде сернистым газом или одной из следующих солей: Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Реакция протекает по уравнениям:



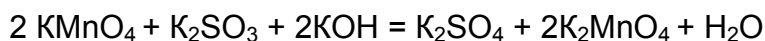
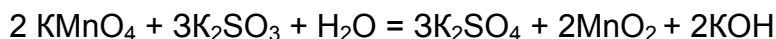
К раствору KMnO_4 (приблизительно 0,005 н.) приливают водный раствор сернистого газа (или одного из перечисленных выше сульфитов) или пропускают через раствор сернистый газ. Характерная для иона MnO_4^- фиолетовая окраска раствора



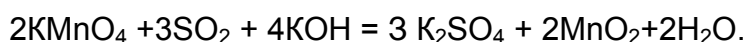
Обесцвечивание кислого раствора перманганата под действием раствора SO_2

исчезает, раствор становится бесцветным, а такой раствор дают двухвалентные соединения марганца.

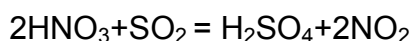
Перманганат калия может восстанавливаться нормальными сульфитами как в кислой, так и в нейтральной и щелочной среде по уравнениям:



Сернистый газ восстанавливает перманганат калия в щелочной среде по уравнению



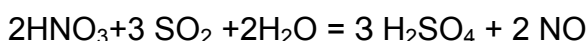
Опыт. *Восстановление сернистым газом концентрированной азотной кислоты.* Уравнение реакции:



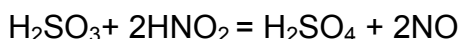
Опыт проводят либо введением нескольких капель концентрированной горячей HNO_3 в сосуд, наполненный SO_2 , либо пропусканием сернистого газа через пробирку с концентрированной HNO_3 . В обоих случаях наблюдают образование красновато-бурых паров двуокиси азота. Образовавшуюся серную кислоту открывают хлористым барием, подкисленным соляной кислотой.

Когда азотная кислота реагирует с водным раствором сернистого газа, образуется серная кислота и окись азота, так как двуокись азота реагирует с водой.

Реакция в этом случае протекает по уравнению

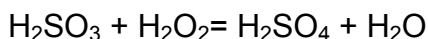


Опыт. *Окисление сернистой кислоты азотистой кислотой или нитритами.* Реакция протекает по уравнению



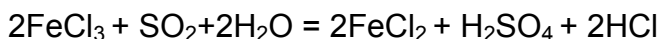
Опыт проводят в пробирке; к раствору сернистой кислоты добавляют раствора нитрита натрия, а затем устанавливают присутствие иона SO_4^{2-} .

Опыт. *Окисление сернистой кислоты 3%-ным раствором перекиси водорода.* Реакция протекает по уравнению



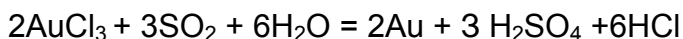
Опыт проводят в пробирке.

Опыт. *Восстановление сернистым газом соединений трехвалентного железа (до соединений двухвалентного железа).* Уравнение реакции, протекающей при нагревании:



Присутствие соединений трехвалентного железа определяют раствором KCNS или NH_4OH . При пропускании сернистого газа через желтый раствор соединений трехвалентного железа раствор обесцвечивается или приобретает слегка зеленоватую окраску, характерную для соединений двухвалентного железа.

Опыт. *Восстановление сернистым газом хлорного золота при нагревании.*
Реакция протекает по уравнению



Через теплый раствор хлорного золота пропускают сернистый газ; наблюдается выделение свободного золота в виде бурого осадка.

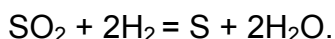
Восстановление сернистым газом или его водным раствором селенистой и селеновой кислот (соответственно селенитов и селенатов) в кислой среде описано в разделе, посвященном получению свободного селена. В разделе, посвященном получению свободного теллура, описано восстановление теллуристой кислоты и теллуритов в присутствии соляной кислоты.

Проверка окислительных свойств сернистого газа, соответственно восстановление его различными восстановителями

По отношению к различным восстановителям сернистый газ обладает окислительными свойствами, восстанавливаясь до свободной серы или ионов B^{2-} .

Опыт взаимодействия сернистого газа с сероводородом описывался при рассмотрении химических свойств последнего.

Опыт. *Восстановление сернистого газа водородом.* Сернистый газ восстанавливается при пропускании смеси его с водородом через нагретую до 500° фарфоровую трубку. Реакция протекает по уравнению



В качестве побочного продукта при этом опыте образуется и сероводород.

Если в действующий аппарат для получения водорода добавить водного раствора сернистого газа, в выделяющемся газе появляется сероводород, а сама реакция замедляется. Присутствие сероводорода устанавливают бумагой, смоченной ацетатом свинца.

Опыт. *Восстановление сернистого газа углем, натрием, магнием, оловом и цинком.* Приблизительно при 700° уголь восстанавливает сернистый газ по уравнению



При более высокой температуре протекает следующая реакция:



Эта реакция раньше лежала в основе промышленного метода получения серы из сернистого газа, выделяющегося при обжиге пирита, однако затем от этого способа отказались из-за образования в качестве побочного продукта сероокиси углерода.

Подогретый натрий в токе сернистого газа воспламеняется и сгорает, при этом натрий восстанавливает сернистый газ до свободной серы.

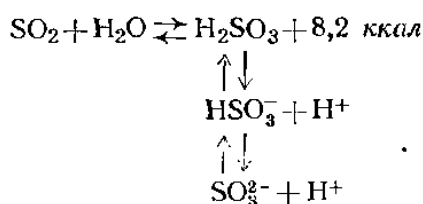
Подожженный металлический магний продолжает гореть в сернистом газе. Подогретое олово в сернистом газе образует окись олова и сернистое олово.

Цинк восстанавливает водный раствор сернистого газа до гидросернистой кислоты, не выделенной в свободном состоянии.

Соль гидросернистой кислоты — гидросульфит натрия, образуется в результате взаимодействия между концентрированным раствором бисульфита натрия, насыщенным раствором сернистого газа и металлическим цинком при низкой температуре. Реакция протекает по уравнению



Кислотные свойства водного раствора сернистого газа



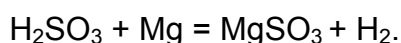
Водный раствор сернистого газа обладает кислотными свойствами. Это нетрудно доказать, прилив к нему нейтрального раствора лакмуса или внеся в ток сернистого газа полоску фильтровальной бумаги, смоченной нейтральным раствором лакмуса, который в присутствии гидратированных ионов H^+ краснеет.



Метилоранж в растворе SO_2 становится красным

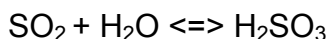
Сернистая кислота в безводном состоянии неизвестна. Подкрашенный красным лакмусом ее раствор восстанавливает нейтральную окраску при нагревании, так как в этом случае реакция, протекающая при растворении сернистого газа в воде, смещается влево.

При внесении порошка магния в раствор сернистой кислоты происходит бурное выделение водорода в результате реакции:



Соли сернистой кислоты

При добавлении какого-либо основания реакция



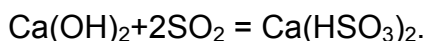
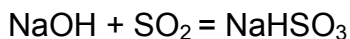
смещается вправо, а раствор, содержащий нейтральные соли сернистой кислоты, перестает пахнуть сернистым газом.

Сернистая кислота образует нормальные соли (сульфиты) и кислые (бисульфиты).

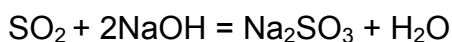
Большинство нормальных и кислых сульфитов — трудно растворимые бесцветные кристаллические вещества.

Получение бисульфитов

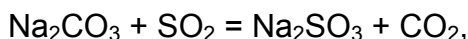
Бисульфиты получают пропусканием сернистого газа в избытке через растворы гидратов окислов, например:

*Получение сульфитов*

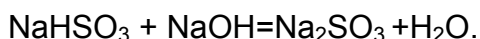
Опыт. При взаимодействии сернистого газа с избытком гидратов окисей могут образоваться нормальные соли по уравнению



Нормальные соли получают также при взаимодействии водных растворов карбонатов с сернистым газом по уравнению

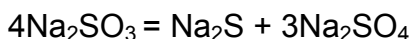


а также бисульфитов с гидратами окислов



Все растворы нормальных солей (сульфитов) не пахнут сернистым газом.

Поведение сульфитов при нагревании. Нормальные сульфиты при нагревании разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов:



При нагревании бисульфитов они переходят в метабисульфиты (пиросульфиты), например

**ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА И СУЛЬФИТОВ**

Сернистый газ применяется для производства серной кислоты, в текстильной промышленности, в качестве обесцвечивающего вещества в сахарном производстве,

пищевой промышленности (для дезинфекции бочек, уничтожения плесени и предотвращения брожения), для дезинфекции помещений и уничтожения паразитов на теле животных.

Жидкий сернистый газ служит растворителем при очистке нефти по способу Эделяну, а также используется в качестве холодильного агента для холодильных машин.

Бисульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, растворяющий лигнин и не действующий на целлюлозу, нашел широкое применение в целлюлозной промышленности.

Бисульфит натрия NaHSO_3 используется в текстильной промышленности для удаления с тканей оставшихся после беления следов хлора, а $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — в медицине и фотографии.

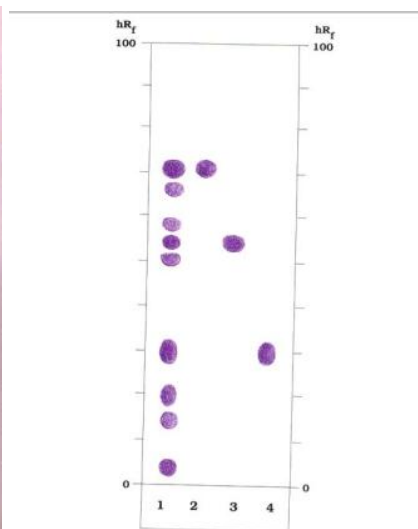
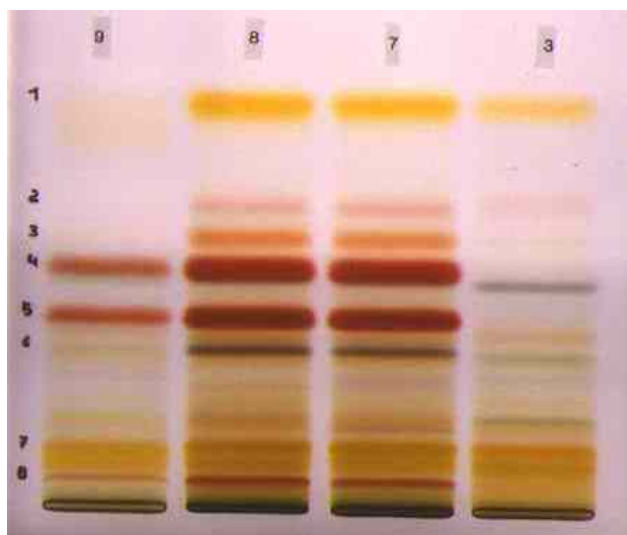
(Использованы иллюстрации: Википедия, global-b2b-network.com, ximicat.com, pollutiononline.com, sciencemadness.org, dkimages.com, microscopy-uk.org.uk, ecosystema.ru, fortunland.com, timco.ae, decadevolcano.net, webelements.com, flickr.com, lab-tex.ru, nature.ca, crystalradio.net, geo.web.ru, inc.bme.hu, arcadiastreet.com).

РЕАКТИВЫ ДЛЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАММ

Применяемые для проявления хроматограмм реактивы должны обладать высокой химической чистотой. В отдельных случаях используются специальные реактивы, проверенные хроматографически.

При приготовлении некоторых реактивов должна соблюдаться большая осторожность, так как при этом используются токсические легколетучие и даже взрывоопасные вещества. Например, бромциан (реактив № 73), диазотированная сульфаниловая кислота (реактив № 29) и т.д. В случае применения агрессивных растворов (хромовая смесь, "царская водка", хлорид олова II и пр.) необходимо использовать защитные очки.

Перечень реактивов и способы их применения даются в алфавитном порядке.



1. Ализарин для ионов лития, кальция, магния, алюминия, тория, циркония, аммония и селена.

Растворы для опрыскивания:

- 1) насыщенный спиртовой раствор ализарина.
- 2) 1 н. раствор NaOH.

Проведение реакции: хроматограмму опрыскивают раствором 1, непродолжительное время сушат и опрыскивают раствором 2.

Последующая обработка: хроматограмму помещают в камеру, насыщенную парами аммиака.

2. Азотная кислота для алкалоидов и аминов.

Раствор для опрыскивания: к 100 мл абсолютного этанола добавляют приблизительно 50 капель азотной кислоты (1,40). (Наблюдение продуктов разложения в монохроматическом ультрафиолетовом свете).

П р и м е ч а н и е. Раствор для опрыскивания этой концентрации или большей может найти применение также для открытия других органических соединений при хроматографии в тонких слоях. Флуоресцирующие пятна появляются часто только после длительного нагревания при 120 °С.

3. Хлорид алюминия для флавоноидов.

Раствор для опрыскивания: 1%-ный раствор хлорида алюминия в этаноле.

Проведение реакции: хроматограмму опрыскивают и рассматривают в монохроматическом ультрафиолетовом свете.

4. Анилин-фосфорная кислота для восстановленных сахаров.

Раствор для опрыскивания: 1 объем 2н. раствора анилина в насыщенном водой бутаноле-1 смешивают с 2 объемами 2н. раствора ортофосфорной кислоты в бутаноле-1.

Последующая обработка: хроматограмму нагревают 10 мин при 105 °С.

5. Анилинфталат для восстановленных сахаров.

Раствор для опрыскивания: 0,93 г анилина и 1,66 г о-фталевой кислоты растворяют в 100 мл насыщенного водой бутанола-1.

Последующая обработка: пропитанную хроматограмму нагревают 10 мин при 105 °С.

6. Анисовый альдегид - серная кислота для стероидов, терпенов, сахаров и т. д.

Раствор для опрыскивания: свежеприготовленный раствор 0,5 мл анисового альдегида в 50 мл ледяной уксусной кислоты с добавкой 1 мл серной кислоты (1,84).

Последующая обработка: 5-10 мин нагревают при 100-110 °С. Розовый фон можно осветлить действием водяных паров (водяная баня). (Вещества, содержащиеся в лишайниках, фенолы, терпены, сахара и стероиды окрашиваются, в зависимости от соединения, в фиолетовый, синий, красный, серый или зеленый цвет).

В а р н а н т ы :

а) Раствор для опрыскивания: 1 мл анисового альдегида вносят в 97 мл ледяной уксусной кислоты и к смеси добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты.

Последующая обработка: нагревают 6 мин при 120 °С.

б) 0,5 мл анисового альдегида растворяют в смеси 10 мл ледяной уксусной кислоты + 85 мл метанола и добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты. Для обнаружения производных терпена и др. около 10 мл этой смеси распыляют на пластинке 20X20 см и нагревают приблизительно 10 мин при 100 °С.

в) Для обнаружения сахаров применяют свежеприготовленную смесь 0,5 мл анисового альдегида + 9 мл этанола (95%-ного) + 0,5 мл концентрированной серной кислоты + 0,1 мл ледяной уксусной кислоты. После опрыскивания пластинку нагревают 5-10 мин при 90-100 °С.

7. Антроновый реактив для кетоз.

Раствор для опрыскивания: 0,3 г антрона растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты и в раствор добавляют 20 мл 96%-ного этанола, 3 мл фосфорной кислоты (1,7) и 1 мл воды. Этот раствор устойчив в холодильнике в течение нескольких недель.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму 5-6 мин нагревают до температуры 1100. Кетозы и кетозы, содержащие олигосахарнды, появляются в виде желтых пятен.

8. АуриINTRикарбоновая кислота (аммонийная соль) для ионов алюминия, хрома и лития.

Раствор для опрыскивания: 0,1%-ный раствор аммонийной соли ауриINTRикарбоновой кислоты в 1%-ном водном растворе ацетата аммония.

Последующая обработка: хроматограмму помещают в камеру, насыщенную парами аммиака.

9. Борная кислота - лимонная кислота для хинолинов.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г борной кислоты и 0,5 г лимонной кислоты растворяют в 20 мл метанола.

Последующая обработка: 10 мин нагревают при 100°С. (Наблюдение в монохроматическом ультрафиолетовом свете; 8-оксихинолин желтовато-зеленый).

10. Бромкрезоловый зеленый в качестве индикатора.

Раствор для опрыскивания: 0,04 г бромкрезолового зеленого растворяют в 100 мл 96%-ного этанола. К раствору добавляют 0,1 н, раствор натриевой щелочи до ясно выраженного синего окрашивания.

11. Бромкрезоловый пурпуровый для галоген-ионов.

Раствор для опрыскивания: к 0,1%-ному раствору бромкрезолового пурпурового в этаноле добавляют несколько капель разбавленного раствора аммиака до ясно выраженного изменения окраски.

12. Бромтимоловый синий для липидов.

Раствор для опрыскивания: 0,04 г бромтимолового синего растворяют в 100 мл 0,01 н. NaOH.

13. Бензидин для терпенальдегидов, флавоноидов, углеводов.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г бензидина растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты и 80 мл этанола.

Последующая обработка: нагревают 15 мин при 100° (ванилин приобретает окраску от желтой до оранжевой). Пятна некоторых веществ окрашиваются еще сильнее, если после нагревания провести опрыскивание разбавленной соляной кислотой.

14. Бензидин для персульфатов.

Раствор для опрыскивания: 50 мг бензидина растворяют в 100 мл 1 н. уксусной кислоты. После опрыскивания персульфаты окрашиваются в синий цвет.

15. Бензидин - сульфат меди для пиридиимоникарбоновых кислот.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,3 г сульфата меди растворяют в 100 мл смеси, состоящей из 5 объемов воды и 4 объемов этанола. 2) 0,1%-ный раствор бензидина в 50%-ном этаноле.

Проведение реакций: после опрыскивания раствором 1 хроматограмму высушивают при 60°, а затем опрыскивают раствором 2 (синие пятна).

16. Бензидин - метапериодат натрия для кислот, сахаров и сахарных спиртов.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,1%-ный раствор метапериодата натрия.

2) К раствору 2,8 г бензидина в 80 мл 96°/о этанола добавляют 70 мл воды, 30 мл ацетона и 1,5 мл 1 н. соляной кислоты.

Проведение реакции: после опрыскивания раствором 1 влажную хроматограмму опрыскивают раствором 2.

17. Бензоилхлорид - хлорид цинка для стероидов.

Растворы для опрыскивания: 1) Раствор 20 г хлорида цинка в 30 мл ледяной уксусной кислоты.

2) 50 г бензоилхлорида растворяют в хлороформе. Раствор доводят до 100 мл хлороформом.

Проведение реакции: пластинки опрыскивают раствором 1, нагревают 5 мин при 90°, сухую хроматограмму опрыскивают раствором 2 и нагревают 2-3 мин при 90° (пятна рассматривают в видимом и ультрафиолетовом свете).

18. Ванилин для аминокислот (орнитин, лизин) и аминов.

Растворы для опрыскивания: 1) 2 г ванилина растворяют в 100 мл н-пропанола.

2) 1% раствор КОН в спирте.

Проведение реакции: хроматограмму опрыскивают раствором 1 и 10 мин нагревают при 110° в сушильном шкафу. Орнитин дает яркую желто-зеленую флуоресценцию в монохроматическом УФ-свете, лизин - слабую желто-зеленую флуоресценцию. После опрыскивания раствором 2 еще раз нагревают. Орнитин сначала окрашивается в розовый цвет, а затем бледнеет, а пролин, оксипролин, пипеколиновая кислота и саркозин через несколько часов окрашиваются в красный цвет, гликоколь становится сине-зеленым, остальные аминокислоты окрашиваются в светло-коричневый цвет.

19. Ванилин - хлорная кислота для прегнантриола и родственных соединений.

Раствор для опрыскивания: 1%-ный раствор ванилина в 10%-ном водном растворе хлорной кислоты. Последующая обработка: 5-7 мин нагревают при 110 0С.

В а р у а н т. 1 г ванилина, 15 а толуолсульфокислоты и 15 мл 60% водного раствора хлорной кислоты в мерной колбе доводят водой до 100 мл.

Последующая обработка описана выше.

20. Ванилин - фосфорная кислота для стероидов.

Раствор для опрыскивания: 1 г ванилина растворяют в 100 мл 50%-ной ортофосфорной кислоты.

Последующая обработка: 10-20 мин нагревают при 120°С.

21. Ванилин - соляная кислота для катехинов.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г ванилина растворяют в 50 мл соляной кислоты (1,18). На высушенной при комнатной температуре хроматограмме катехин окрашен в красный цвет.

22. Ванилин - серная кислота для высших спиртов и кетонов.

Раствор для опрыскивания: 3 г ванилина растворяют в 100 мл абсолютного спирта и в раствор добавляют 0,5 мл серной кислоты (1,84).

Последующая обработка: хроматограмму нагревают при 120° до появления зелено-голубых пятен.

П р и м е ч а н и е. Вместо серной кислоты можно применять 1,5 г п-толуолсульфокислоты.

23. Виолуровая кислота для щелочных и щелочно-земельных ионов.

Раствор для опрыскивания: 1,5%-ный водный раствор виолуровой кислоты. **При растворении виолуровую кислоту нельзя нагревать свыше 60°!**

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму нагревают 20 мин при 100 °С.

Для бария и стронция см. также реактив 109.

Для лития и калия см. также реактив 78. Для магния и кальция см. также реактив 1.

24. Гидразин-сульфат для пиперонала и ванилина.

Раствор для опрыскивания: 90 мл насыщенного водного раствора гидразин-сульфата смешивают с 10 мл 4 н, соляной кислоты. Влажную хроматограмму рассматривают под кварцевой лампой до и после действия паров аммиака.

25. Гидроксамовая кислота - хлорид железа для ацетилхолина и других эфиров холина.

Исходные растворы: а) 20 г хлорида гидроксиламмония растворяют в 50 мл воды. Раствор доводят до 200 мл этанолом и хранят в холодильнике,

б) 50 г гидроокиси калия растворяют в возможно меньшем количестве воды, затем этанолом доводят до 500 мл.

Растворы для опрыскивания: 1) 1 объем раствора "а" смешивают с 2 объемами раствора "б". Выпавший хлорид калия отфильтровывают. Приготовленный таким образом раствор хранят в холодильнике (устойчив около 2 недель).

2) 16 г тонкоизмельченного порошка хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 20 мл 10 н. соляной кислоты. Раствор встряхивают с 200 мл диэтилового эфира до образования однородного раствора. Хорошо закрытый раствор для опрыскивания 2 устойчив в течение длительного времени.

Проведение реакции: хроматограмму опрыскивают раствором 1, высушивают непродолжительное время при комнатной температуре, а затем опрыскивают раствором 2.

26. Глюкоза - анилин для кислот.

Раствор для опрыскивания: 2 г глюкозы растворяют в 20 мл воды; растворяют также 2 мл анилина в 20 мл этанола. Оба раствора сливают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки н-бутанолом.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму нагревают 5-10 мин при 125 °С (темно-коричневое пятно на белом фоне).

27. Глюкоза - фосфорная кислота для ароматических аминов.

Раствор для опрыскивания: 2 г. глюкозы растворяют в смеси 10 мл ортофосфорной кислоты (1,70) и 40 мл воды. В раствор добавляют 30 мл этанола и 30 мл н-бутанола. Последующая обработка: пластинки нагревают около 10 мин, при 115°.

28. Прочная голубая соль В для фенолов и применяемых для реакции сочетания аминов (дiazореактив).

Раствор, для опрыскивания: свежеприготовленный 0,5%-ный водный раствор прочной голубой соли В.

Последующая обработка: опрыскивают 0,1 н. NaOH.

29. Диазотированная сульфаниловая кислота для фенолов и аминов, применяемых в реакциях сочетания.

Приготовление соли диазония: 25 г сульфаниловой кислоты растворяют в 125 мл 10%-ного раствора KOH. (охлажденный раствор смешивают с 100 мл 10% раствора нитрита натрия. Этот раствор постепенно, по каплям при помешивании прибавляют к охлажденной соляной кислоте (40 мл HCl ($d=1,19$) в 20 мл воды). Температура реакционной смеси не должна быть выше 8 °C. Образовавшуюся диазониевую соль отсасывают на пористом фильтре, промывают последовательно ледяной водой, этанолом, эфиром и высушивают. Полученная таким образом соль, сохраняемая в холодильнике в банках из темного стекла, устойчива несколько месяцев. Вследствие ограниченной устойчивости во многих случаях предпочитают прочную голубую соль В (реактив N 28).

Раствор для опрыскивания: 0,1 г диазониевой соли перед употреблением растворяют в 20 мл 10% водного раствора соды. Примечание. При приготовлении реактива должны быть учтены правила техники безопасности, соблюдаемые при получении и хранении взрывоопасных диазониевых солей.

30. Диазотированный п-нитроанилин для фенолов.

Исходный раствор: 0,7 г п-нитроанилина растворяют в 9 мл концентрированной соляной кислоты (1,19) и разбавляют до 100 мл водой.

Раствор для опрыскивания: 4 мл исходного раствора по каплям при охлаждении льдом смешивают с 5 мл 1% водного раствора нитрита натрия, а затем доводят до 100 мл водой, охлажденной льдом.

Примечание. Каждый раз перед употреблением готовят свежий раствор.

31. Диазотирование и сочетание с 2-нафтолом для обнаружения сульфонамидов.

Растворы для опрыскивания: 1) 1 г нитрита натрия в 100 мл 1 н. соляной кислоты.

2) 0,2%-ный раствор 2-нафтола в 1 н. КОН.

Проведение реакции: опрыскивают свежеприготовленным раствором 1, спустя 1 мин опрыскивают раствором 2 и высушивают хроматограмму при 60 °С.

32. 2,6-Дибромхинонхлоримид для витамина В6.

Раствор для опрыскивания: 0,4%-ный раствор 2,6-дибромхинонхлоримида в метаноле.

33. 2,6-Дихлорхинонхлоримид для антиокислителей, цианамида и его производных.

Раствор для опрыскивания: 1 г 2,6-дихлорхинонхлоринида растворяют в 100 мл абсолютного этанола. Раствор в холодильнике устойчив в течение трех недель. Для мочевины не применим.

34. 2,7-Дихлорфлуоресцеин как флуоресцирующий индикатор для насыщенных и ненасыщенных липидов.

Раствор для опрыскивания: 0,2%-ный раствор 2',7'-дихлорфлуаресцеина в 96%-ном этаноле.

35. 2,6-Дихлорфенолиндофенолнатрий для органических кислот.

Раствор для опрыскивания: 1%-ный раствор 2,6-дихлорфенолиндофенол натрия в этаноле. (Красное пятно на светло-голубом фоне быстро бледнеет).

36. 2,6-Дихлорфенол-индофенол-нитрат серебра для неорганических анионов.

Раствор для опрыскивания (перед употреблением готовят свежий раствор): 0,2 г 2,6-дихлорфенолиндофенолнатрия растворяют в 100 мл 96%-ного спирта, добавляют 3 г нитрата серебра, хорошо встряхивают и фильтруют.

37. 1,3-Диоксинафталин (нафторезорцин)-трихлоруксусная кислота для кетоз и урановых кислот.

Раствор для опрыскивания: 1 объем спиртового раствора нафторезорцина (0,2 г нафторезорцина в 100 мл этанола) перед употреблением смешивают с 1 объемом 20%-ного водного раствора трихлоруксусной кислоты.

Последующая обработка: для обнаружения кетоз нагревают 5-10 мин в сушильном шкафу при 100-105°, для обнаружения урановых кислот нагревают 10-15 мин во влажной атмосфере (водяная баня) при 70-80 °С. Примечание. Окраске мешает присутствие коллидина и пиридина. Вместо нафторезорцина можно применять

резорцин, орцин, флороглюцин или 1-нафтол; 1 объем трихлоруксусной кислоты можно заменить 0,1 частью ортофосфорной кислоты ($d=1,7$).

38. 4-Диметиламинобензальдегид-ацетилацетон для аминсахаров.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,5 мл смеси из а мл 50%-ного водного раствора КОН и 20 мл этанола непосредственно перед употреблением добавляют к 10 мл смеси из 0,5 мл ацетилацетона и 50 мл н-бутанола. 2) 1 г 4-диметиламинобензальдегида растворяют в 30 мл этанола. Раствор смешивают с 30 мл соляной кислоты (1,19). Перед употреблением разбавляют 180 мл бутанола-1.

Проведение реакции: после опрыскивания раствором 1 пластинки нагревают 5 мин при 100, а после опрыскивания раствором 2 сушат. 5 мин при 90 °С.

39. Диметиламинобензальдегид - ледяная уксусная кислота - фосфорная кислота для проазуленов и азуленов.

Раствор для опрыскивания: 0,25 г 4-диметиламинобензальдегида (бесцветные кристаллы) растворяют в смеси 50,0 г ледяной уксусной кислоты для анализа, 5 г ортофосфорной кислоты (85%-ная) и 20 мл воды (в темной склянке устойчив в течение месяца).

Последующая обработка: азуленовые углеводороды реагируют уже при комнатной температуре, давая ярко-голубое окрашивание. Проазулены появляются только после 10-минутного нагревания при 80° в виде голубых пятен. Через некоторое время окраска бледнеет и становится от зеленой до желтой. Действием паров воды (водяная баня) можно снова вызвать интенсивное голубое окрашивание.

40. 4-Диметиламинобензальдегид-соляная кислота по Шталю для производных индола.

Раствор для опрыскивания: 1 г 4-диметиламинобензальдегида растворяют в 50 мл соляной кислоты (1,19) и смешивают с 50 мл этанола.

Последующая обработка: сразу после разделения пластики интенсивно опрыскивают, пока они не станут прозрачными (около 10 мл на каждую пластинку 20X20 см). Пластики, обработанные щелочным летучим растворителем, перед опрыскиванием нагревают 5 мин при 500. В заключение над слоем продувают пары "царской водки". "Царская водка: 3 объема соляной кислоты (1,19) +1 объем азотной кислоты 1,40).

41. 4-Диметиламинобензальдегид - соляная кислота (реактив Эрлиха) для цитруллина, мочевины, триптамина, триптофана.

Раствор для опрыскивания (водный): реактив Эрлиха на уробилиногене.

Раствор для опрыскивания (спиртовой):

1%-ный раствор 4-диметиламинобензальдегида в 96%-ном этаноле.

Проведение реакции: в зависимости от условий опрыскивают водным или спиртовым раствором.

Последующая обработка: обработанную раствором хроматограмму помещают на 3-5 мин в сосуд, насыщенный парами соляной кислоты.

42. 4-Диметиламинобензальдегид - соляная кислота для алкалоидов спорыньи.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г 4-диметиламинобензальдегида растворяют в 100 мл горячего циклогексана.

Последующая обработка: после опрыскивания хроматограмму помещают в камеру, насыщенную парами соляной кислоты (голубое окрашивание).

43. 3,5-Динитробензойная кислота для реакции Кедде на дигиталовидные пятичленные лактоны.

Раствор для опрыскивания: 1 г 3,5-динитробензойной кислоты растворяют в смеси 50 мл метанола и 50 мл водного 2 н. раствора КОН.

44. 2,4-Динитрофенилгидразин для свободных альдегидных и кетонных групп, а также для кетоз.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,4%-ный раствор 2,4-Динитрофенилгидразина в 2 н. соляной кислоте.

2) 1 г 2,4-динитрофенилгидразина в 1000 мл этанола смешивают с 10 мл соляной кислоты (1,19) (желтое пятно).

Примечание. Можно применять раствор 1 или 2.

45. Дифениламин для гликолипидов.

Раствор для опрыскивания: готовят смесь из 20 мл 10%-ного раствора дифениламина в этаноле, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 80 мл ледяной уксусной кислоты.

Последующая обработка: нагревают 5-10 мин при 100 °С.

46. Дифениламин - 4-сульфоновокислый барий как флуоресцирующий индикатор для сахаров, барбитуровых кислот и т. д.

Раствор для опрыскивания: готовят насыщенный раствор (0,2%-ный дифениламиносульфоновокислого бария в метаноле.

Последующая обработка: если после интенсивного опрыскивания пятно не флуоресцирует в УФ-свете (254 нм), то пластинку нагревают 5-10 мин при 110 °С.

47. 2-Аминоэтиловый эфир дифенилборной кислоты для α - и γ -пирона.

Раствор для опрыскивания: 1 г 2-аминоэтилового эфира дифенилборной кислоты растворяют в 100 мл метанола.

Проведение реакции: распыляют около 10 мл раствора и рассматривают флуоресценцию в монохроматическом УФ-свете (360 нм).

48. Дифенилкарбазид для ионов серебра, свинца, меди, олова, марганца, цинка и кальция.

Растворы для опрыскивания: 1) 1%-ный раствор дифенилкарбазида в 96%-ном этаноле.

2) 25%-ный раствор аммиака.

49. Дифенилкарбазон для ионов серебра, цинка и кадмия и продуктов присоединения ртути к ненасыщенным липидам.

Растворы для опрыскивания: 1) насыщенный раствор дифенилкарбазона в 96% этаноле. 2) 25%-ный раствор аммиака или 1 н. NaOH.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, а затем раствором 2.

Примечание. Для продуктов присоединения ртути достаточно опрыскивать 0,1%-ным этанольным раствором дифенилкарбазона.

50. Дипикриламин для холима.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г дипикриламина растворяют в смеси 50 мл ацетона и 50 мл бидистиллята (холим и производные появляются в виде красных пятен на желтом фоне).

59. Раствор йода для N-замещенных имидазолов.

Раствор для опрыскивания: 1 г йода растворяют в 100 мл 96% этанола.

Последующая обработка: нагревают 30 мин при 100 °C.

60. а) Раствор азиды йода.

Раствор для опрыскивания: готовят свежий раствор 3,5 г азиды натрия в 100 мл 0,1 н. раствора йода.

Примечание. **Азид йода в сухом состоянии легко взрывается.**

б) Реактив азиды йода.

Растворы для опрыскивания: 1) Готовят свежий раствор 1 г азиды натрия в 100 мл 0,005 н. раствора йода.

2) 1% водный раствор крахмала.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, затем раствором 2.

61. Йодоплатинат, модифицированный для алкалоидов и различных N-содержащих гетероциклов.

Раствор для опрыскивания: 3 мл 10%-ного раствора платино(IV)хлористоводородной кислоты смешивают с 97 мл воды и прибавляют 100 мл 6% водного раствора йодида калия. В темной склянке сохраняется длительное время.

62. Гексацианоферрат (II) калия для ионов железа (III).

Раствор для опрыскивания: свежеприготовленный 2%-ный водный раствор гексацианоферрата (II) калия.

63. Гексацианоферрат (II) калия - хлорид кобальта (II) для холина.

Растворы для опрыскивания: 1) Свежеприготовленный 1% водный раствор гексацианоферрата (II) калия.

2) 0,5 %-ный водный раствор хлорида кобальта (II).

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, непродолжительное время сушат и опрыскивают раствором 2. Холин становится зеленым.

64. Гексацианоферрат (III) калия - хлорид железа (III) для тиосульфатов.

Растворы для опрыскивания: 1) 1% водный раствор гексацианоферрата (III) калия.
2) 1% водный раствор хлорида железа (III).

Проведение реакции: опрыскивают сначала раствором 1, затем раствором 2 и рассматривают хроматограмму под аналитической кварцевой лампой.

65. Гексацианоферрат (III) калия для витамина В₁ (реакции с тиохромом).

Раствор для опрыскивания: перед употреблением смешивают 1,5 мл 1% водного раствора цианоферрата (III) калия. 20 мл дистиллированной воды и 10 мл 15% раствора NaOH. (После высушивания рассматривают в длинноволновом ультрафиолетовом свете).

66. Гидроокись калия для кумаринов.

Раствор для опрыскивания: 1%-ный раствор КОН в этаноле. Проведение реакции: высушенную после опрыскивания хроматограмму рассматривают под аналитической кварцевой лампой.

67. Йодат калия для симпатикомиметических аминов (фенилэтиламинов).

Раствор для опрыскивания: 1%-ный водный раствор йодата калия.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму нагревают 2 мин при 100-110 °С.

68. Йодистый калий-сероводород для тяжелых металлов.

Раствор для опрыскивания: 2%-ный водный раствор йодистого калия.

Проведение реакции: после опрыскивания пластинку сушат и помещают в сосуд с парами аммиака. Через несколько минут пластинку переносят в другой сосуд, заполненный сероводородом. (**Осторожно! Сероводород ядовит и взрывается.** Лучше всего заполнять сосуд газом из аппарата Киппа в тяге).

69. Йодид калия - крахмал для перекисей.

Растворы для опрыскивания: 1) 40 мл 4% водного раствора йодида калия смешивают с 40 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют немного (на кончике шпателя) цинковой пыли.

2) 1%-ный свежеприготовленный водный раствор крахмала.

Проведение реакции: после отфильтровывания цинковой пыли опрыскивают раствором 1. Через 5 мин проводят интенсивное опрыскивание реактивом 2, пока слой не станет прозрачным, причем перекись можно обнаружить по выделившемуся йоду в виде голубого пятна.

70. Перманганат калия - уксусная кислота.

Раствор для опрыскивания: смесь равных объемов 0,1 н. Раствора перманганата калия и 2 н. уксусной кислоты.

71. Перманганат калия - серная кислота (универсальный реактив).

Раствор для опрыскивания: 0,5 г перманганата калия в 15 мл концентрированной серной кислоты. (**Осторожно! Опасность взрыва.**)

Проведение реакции: хроматограмму высушивают от растворителя и опрыскивают реактивом; вещества появляются в виде белых пятен на розовом фоне.

72. Нитрат кобальта - аммиакат для барбитуровых кислот.

Раствор для опрыскивания: 1% раствор нитрата кобальта в абсолютном этаноле.

Последующая обработка: хроматограмму высушивают и помещают в сосуд с газообразным аммиаком, насыщенным водяными парами.

В а р и а н т ы: а) Раствор для опрыскивания: 2% спиртовой раствор ацетата кобальта.

Последующая обработка: помещают хроматограмму в сосуд с парами пиридина.

б) Растворы для опрыскивания: 1) 0,5% раствор ацетата кобальта в метаноле.

2) 0,5% раствор гидроокиси лития в метаноле.

Проведение реакции. Опрыскивают раствором 1, а затем раствором 2.

73. Реактив Кенига для алкалоидов с пиридиновым кольцом.

Предварительная обработка. Перед опрыскиванием хроматограмму выдерживают в течение часа в камере, в которой находится стакан с раствором бромциана (яд!). Раствор бромциана готовят из охлажденной насыщенной бромом воды, в которую добавляют 10% раствор цианида натрия до исчезновения окраски брома.

Раствор для опрыскивания: 2 г. п-аминобензойной кислоты растворяют в 75 мл 0.75 н. соляной кислоты. Раствор 96% этанолом доводят до 100 мл.

74. Койевая кислота для ионов металлов.

Раствор для опрыскивания: 0,1 г койевой кислоты растворяют в 100 мл 60% этанола.

Проведение реакции: после опрыскивания наблюдают флуоресценцию в УФ-свете.

75. Коричный альдегид - ангидрид уксусной кислоты - серная кислота для стероидсапонинов.

Растворы для опрыскивания: 1) 1 г коричневого альдегида растворяют в 100 мл абсолютного этанола, 2) свежеприготовленная смесь 12 объемов ангидрида уксусной кислоты и 1 объема серной кислоты (1,84).

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, а затем 5 мин сушат при 90° и опрыскивают раствором 2. Сначала хроматограмму на 1-2 мин оставляют при комнатной температуре, а затем помещают в сушильный шкаф при 90° до появления окрашенных пятен.

76. Коричный альдегид - соляная кислота для производных индола.

Раствор для опрыскивания: 5 мл коричневого альдегида растворяют в 96%-ном этаноле и добавляют 5 мл соляной кислоты (1.19) (готовят свежий).

77. Кверцетин для ионов сурьмы, меди, никеля, железа, хрома, марганца, калия, лития, бериллия.

Раствор для опрыскивания: 0,2%-ный раствор кверцетина в 96% этаноле.

Последующая обработка: опрыскивают 20%-ным раствором аммиака или помещают в камеру, насыщенную парами аммиака (наблюдение в монохроматическом УФ-свете).

78. Ацетат магния для оксиантрахинонов.

Раствор для опрыскивания: 0,5%-ный раствор ацетата магния в метаноле.

Проведение реакции: после опрыскивания нагревают в течение 5 мин до 90 °С. Окрашивание от оранжевого до фиолетового.

79. Малоновая кислота - салициловый альдегид для азотсодержащих гетероциклов и аминов.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г малоновой кислоты и 0,1 г салицилового альдегида растворяют в 100 мл абсолютного этанола.

Последующая обработка: пластинки нагревают в течение 15 мин до 120 °С., а затем рассматривают в фильтрованном ультрафиолетовом свете (желтое флуоресцирующее пятно).

80. Метиловый красный с бромтимоловым синим, индикаторы.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г метилового красного и 0,2 г бромтимолового синего растворяют в смеси 100 мл раствора формальдегида и 400 мл 96%-ного этанола. 0,1 н. щелочью (NaOH) устанавливают pH 5,2.

Последующая обработка: многократно опрысканную из пульверизатора пластинку вносят в пары аммиака.

81. 4-Метилумбеллиферон для азотсодержащих гетероциклов (флуоресцирующий индикатор).

Раствор для опрыскивания: 20 мг 4-метилумбеллиферона растворяют в 35 мл этанола. Раствор в мерной колбе на 100 мл доводят до метки водой.

Последующая обработка: хроматограмму помещают в сосуд с парами аммиака, а затем рассматривают под аналитической кварцевой лампой.

82. Морин для ионов алюминия.

Раствор для опрыскивания: 1%-ный раствор морина в ледяной уксусной кислоте (яркая светло-зеленая флуоресценция под аналитической кварцевой лампой).

83. Молибдат аммония - цитратный буфер для витамина С.

раствор 1-15% раствор молибдата аммония в 1%-ном аммиаке. Раствор 2 (буфер pH 3,8). Смешивают 48,1 мл 0,1 н. соляной кислоты и 51,9 мл 0,1 М цитрата натрия (21,008 г лимонной кислоты + 200 мл 1 н NaOH в литре).

Раствор для опрыскивания: смешивают 15 мл раствора 1 и 10 мл раствора 2. К смеси добавляют 15 капель серной кислоты (1.84). (Устойчивость: не более 2 дней). Реактив 34 более чувствителен.

84. Молибдат аммония - хлорид олова (II) для фосфорных кислот.

Растворы для опрыскивания: 1) 1%-ный водный раствор молибдата аммония. 2) 1%-ный раствор хлорида олова (II) в 10%-ной соляной кислоте.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1 и после высушивания - раствором 2; в случае необходимости 3-5 мин нагревают при 105 °С.

85. Фосфорномолибденовая кислота - хлорид олова (II) для холина и веществ, содержащих холин.

Растворы для опрыскивания: 1) 1 г фосфорномолибденовой кислоты растворяют в 100 мл смеси равных объемов этанола и хлороформа. 2) 1 г хлорида цинка (II) растворяют в 100 мл 3 н. соляной кислоты. Каждый раз готовят свежий реактив.

Проведение реакции: пластинки опрыскивают раствором 1, сушат 3 мин, опрыскивают раствором 2 и вновь сушат 10 мин.

86. Мочевина - соляная кислота для кетоз.

Раствор для опрыскивания: 5 г мочевины растворяют в 20 мл 2 н. соляной кислоты. Раствор смешивают с 100 мл этанола. Кетозы и кетозы содержащие олигосахариды, приобретают синюю окраску. Непродолжительное нагревание способствует реакции.

87. Гидроокись натрия для D⁴-3-кетостероидов.

Раствор для опрыскивания: 10%-ный водный раствор NaOH.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму высушивают в течение 10 мин при 80 °С. D⁴-3-кетостероиды дают желтую флуоресценцию в монохроматическом ультрафиолете.

88. Родизонат натрия для ионов бария и стронция.

Растворы для опрыскивания: 1) 1%-ный водный раствор родизоната натрия.
2) 20%-ный раствор аммиака.

89. Сульфид натрия для ионов сероводородной группы (см. также реактив N 68).

Раствор для опрыскивания: 0,5%-ный раствор сульфида натрия, свежеприготовленный.

90. Тиосульфат натрия - ацетат меди для ионов сурьмы.

Растворы для опрыскивания: 1) Насыщенный водный раствор тиосульфата натрия. 2) 0,4 г ацетата меди растворяют в смеси 2 мл ледяной уксусной кислоты и 48 мл воды.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, слегка нагревают, избыточный тиосульфат натрия смывают водой, опрыскивают раствором 2.

91. Надхлорная кислота (перхлорная кислота) - хлорид железа (III) для производных индола.

Раствор для опрыскивания: 100 мл 5%-ной перхлорной кислоты смешивают с 2 мл 0,05 М раствора хлорида железа (III).

Примечание. Не реагирует с изатином и другими производными оксиндола.

92. 1-Нафтиламин для эфиров 3,5-динитробензойной кислоты.

Растворы для опрыскивания: 1) 1%-ный раствор 1-нафтиламина в этаноле. 2) 10% раствор едкого кали в метаноле. Красно-коричневое окрашивание. Окрашивание происходит также с родамином В (реактив 114).

93. 2-Нафтохинон-4-сульфокислота (натриевая соль) для аминокислот.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г натриевой соли 2-нафтохинон-4-сульфокислоты растворяют в 100 мл 5% раствора карбоната натрия. Опрыскивание следует проводить приблизительно через 10-15 мин после приготовления раствора для опрыскивания, без последующей обработки.

94. 1-Нафтол для аргинина и других производных гуанидина.

Раствор для опрыскивания: 1) 0,1% раствор 1-нафтола в 1 н. КОН. 2) Смесь 100 мл 5% водного раствора NaOH и 2 мл брома.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, затем раствором 2. При обнаружении стрептомицина рекомендуют вместо раствора 2 использовать смесь 50 мл водного раствора гипохлорита натрия (13% активного хлора) и 50 мл этанола.

95. Реактив Нesslerа для оксиаминокислот (серии, треонин, оксипролин).

Растворы для опрыскивания: 1) 1%-ный водный раствор метапериодата натрия.
2) Реактив Нesslerа.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, затем хроматограмму высушивают при комнатной температуре и опрыскивают реактивом 2.

96. Реактива Нesslerа для алкалоидов.

Раствор для опрыскивания: реактив Нesslerа. *Примечание.* По данным Шульца и Штрауса, с реактивом Нesslerа реагируют апоморфин, гидрастинин и физостигмин.

97. Нингидрин для аминокислот и аминов.

Раствор для опрыскивания: 0,3 г нингидрина растворяют в 100 мл н-бутанола и добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты.

Последующая обработка: пластинку нагревают около 30 мин при 60 °С или 10 мин при 110 °С.

Чувствительность: от 0,1 нг для пролина до 0,001 нг для глицина.

Стабилизация окрашенного нингидрином пятна.

Раствор для опрыскивания: 1 мл насыщенного водного раствора нитрата меди с добавкой 0,2 мл 10%-ной азотной кислоты растворяют в 100 мл этилового спирта (96%).

Проведение реакции: на нингидриновое пятно напыляют раствор до максимально интенсивного окрашивания и помещают пластинку в закрытый сосуд, содержащий стакан с концентрированным аммиаком. Образующийся красный комплекс меди устойчив только в отсутствие свободных ионов водорода и сильных комплексообразователей.

98. Нингидрин - нитрат меди для аминокислот (полихроматический реактив).

Исходные растворы: 1) 0,1 г нингидрина растворяют в 50 мл абсолютного спирта и добавляют 100 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл 2,4,6-коллидина. 2) 0,5 г нитрата меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ растворяют в 50 мл абсолютного спирта.

Перед употреблением смешивают растворы 1 и 2 в отношении 50:3. Пластинки опрыскивают. Последующая обработка: хроматограмму нагревают 4 мин до 110°C и появившееся пятно сразу же отмечают, так как уже через 10 мин оно изменяется и бледнеет (чувствительность около 0,5-1 нг аминокислоты).

99. п-Нитроанилин - периодная кислота для дезоксисахаров.

Растворы для опрыскивания: 1) 1 объем насыщенного водного раствора метапериодата натрия разбавляют 2 объемами воды. 2) 4 объема 1% раствора п-нитроанилина в этаноле смешивают с 1 объемом соляной кислоты (1,19).

Проведение реакции: после опрыскивания пластинки раствором 1 ждут 10 мин, затем опрыскивают раствором 2. Дезоксисахара и гликоли дают желтое сильно флуоресцирующее в УФ-свете пятно. При опрыскивании 5% метанольным раствором NaOH окраска переходит в зеленую.

100. Нитропруссид натрия для SH-соединений (цистеин), и S-соединений (цистин), и для производных цианамида (аргинин).

Растворы для опрыскивания: 1) 1,5 г нитропруссид натрия (динатрий пентацианонитрозилферрат) растворяют в 5 мл 2 н. соляной кислоты. После добавления 95 мл метанола и 10 мл раствора аммиака фильтруют. 2) 2 г цианида натрия растворяют в 5 мл воды. Этот раствор доводят метанолом до 100 мл в мерной колбе. Следует принять меры предосторожности при опрыскивании раствором цианида натрия.

Проведение реакции: при опрыскивании раствором 1 SH - соединения появляются в виде красных пятен. Аргинин становится оранжевым, а позже серо-голубым. При опрыскивании раствором 2 появляются соединения с мостиками - S-S в виде красных пятен на желтом фоне.

В а р и а н т для связи S-S:

Растворы для опрыскивания: 1) 5 г цианида натрия и 5 г карбоната натрия растворяют в мерной колбе на 100 мл в 23%-ном этаноле. 2) 2 г нитропруссид натрия растворяют в 100 мл 75% этанола.

Проведение реакции: при опрыскивании раствором 1 SH-соединения сушат на воздухе в течение короткого времени, а затем опрыскивают раствором 2.

100. Нитропруссид натрия для SH-соединений (цистеин), и S-соединений (цистин), и для производных цианамид (аргинин).

Растворы для опрыскивания: 1) 1,5 г нитропруссид натрия (динатрий пентацианонитрозилферрат) растворяют в 5 мл 2 н. соляной кислоты. После добавления 95 мл метанола и 10 мл раствора аммиака фильтруют. 2) 2 г цианида натрия растворяют в 5 мл воды. Этот раствор доводят метанолом до 100 мл в мерной колбе. Следует принять меры предосторожности при опрыскивании раствором цианида натрия.

Проведение реакции: при опрыскивании раствором 1 SH - соединения появляются в виде красных пятен. Аргинин становится оранжевым, а позже серо-голубым. При опрыскивании раствором 2 появляются соединения с мостиками - S-S в виде красных пятен на желтом фоне.

В а р и а н т для связи S-S:

Растворы для опрыскивания: 1) 5 г цианида натрия и 5 г карбоната натрия растворяют в мерной колбе на 100 мл в 23%-ном этаноле. 2) 2 г нитропруссид натрия растворяют в 100 мл 75% этанола.

Проведение реакции: при опрыскивании раствором 1 SH-соединения сушат на воздухе в течение короткого времени, а затем опрыскивают раствором 2.

101. Нитропруссид натрия для вторичных алифатических и алициклических аминов.

Раствор для опрыскивания: 5 г нитропруссид натрия растворяют в 100 мл 10% водного раствора ацетальдегида. Перед употреблением 1 объем этого раствора смешивают с 1 объемом 2% раствора карбоната натрия.

102. Нитропруссид натрия - гемсанцианоферрат (III) калия для цианамид и производных.

Раствор для опрыскивания: по 1 объему 10% раствора NaOH, 10% раствора нитропруссид натрия и 10% раствора гексанцианоферрата (III) калия смешивают с 3 объемами воды. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре самое малое на 20 мин. В холодильнике этот раствор сохраняется в течение нескольких недель.

В а р и а н т:

Раствор для опрыскивания: 2 мл 5% водного раствора нитропруссид натрия смешивают с 1 мл 10% раствора NaOH и 5 мл 3% раствора пергидроля, затем эту смесь разбавляют. 15 мл воды. Каждый раз надо готовить свежий реактив.

Цианамид - фиолетовый,
дицианамид - карминно-красный,
гуанил-мочевина - желто-оранжевая,
гуанидин - красно-оранжевый,
аргинин-светло-красный,
креатин - карминно-красный,
креатин - желто-коричневый,
агматин-розовый,
гуанидин-уксусная кислота - карминно-красная,
тиомочевина - фиолетовая,
мочевина - светло-розовая.

103. Нитропруссид натрия - NaOH для ненасыщенных лактонов.

Раствор для опрыскивания: 1 % раствор нитропруссид натрия в 1 н. растворе NaOH, который готовят с 50%-ным этанолом (пятна от красных до красно-фиолетовых).

104. Нитропруссид натрия - гидроксилламин для производных тиомочевины.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г нитропруссид натрия растворяют в 10 мл воды. К раствору добавляют 0,5 г хлорида гидроксилламина и 1 г бикарбоната натрия. После прекращения выделения газа добавляют 2 капли брома и водой доводят до 25 мл. Реактив сохраняется около двух недель.

105. Нитропруссид натрия - периодат натрия для дезоксисахаров.

Растворы для опрыскивания: 1) Смесь 1 объема насыщенного водного раствора периодата натрия и 2 объемов воды. 2) Смесь 1 объем насыщенного водного раствора нитропруссид натрия, 3 объемов воды и 20 объемов насыщенного раствора пиперазина в 96% этаноле.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, 10 мин сушат при комнатной температуре и затем опрыскивают раствором 2.

Примечание: Максимальная голубая окраска дезоксисахаров наблюдается спустя 10 мин. Чувствительность обнаружения повышается при замене раствора для опрыскивания II смесью 4 объемов 1% раствора п-нитроанилина в этаноле и 1 объема

36% соляной кислоты (желтое флуоресцирующее пятно в монохроматическом УФ-свете).

106. Хлорид олова - иодид калия для золота.

Раствор для опрыскивания: 5,6 хлорида олова (II) растворяют в 10 мл соляной кислоты (1,19), разбавляют водой до 100 мл и добавляют 0,2 г иодида калия. При опрыскивании пластинки проявляются черные пятна.

107. Хлорид олова (IV) для тритерпенов, стероидов и стероидов.

Раствор для опрыскивания: к 160 мл смеси равных объемов хлороформа и ледяной уксусной кислоты добавляют 100 мл хлорида олова (IV). Последующая обработка: нагревают 5-18 мин при 100° и рассматривают хроматограмму в фильтрованном УФ-свете (365 нм).

Последующая обработка: нагревают 5-18 мин при 100 °С и рассматривают хроматограмму в фильтрованном УФ-свете (265 нм).

108. 8-оксихинолин (оксин) для ионов бария, стронция и кальция.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г 8-оксихинолина растворяют в смеси 60 мл этанола и 40 мл воды.

Последующая обработка: опрыскивают 25% раствором аммиака или помещают хроматограмму в насыщенную аммиаком влажную камеру (наблюдение в монохроматическом УФ-свете).

109. 8-оксихинолин - койевая кислота для ионов магния и алюминия.

Растворы для опрыскивания: 1) Раствор 2,5 а 8-оксихинолина и 0,5 г койевой кислоты в 500 мл 90% этанола. 2) 25% раствор аммиака (наблюдение в монохроматическом ультрафиолете).

110. Пикриновая кислота - щелочь для креатинина, гликоциамидина и лактамов а-гуанидиновых кислот.

Растворы для опрыскивания: 1% раствор пикриновой кислоты в этаноле. 2) 5% спиртовой раствор КОН.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1 и после высушивания - раствором 2 (окрашивание в оранжевый цвет).

111. Пиридилазонафтол для уранил - ионов.

Раствор для опрыскивания: 0,25% этанольный раствор пиридилазонафтола (1-(2-пиридилазо)-2-нафтола).

112. Родамин В для ионов калия.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,1 н. NaOH. 2) 1% спиртовой раствор реактива на калий. 3) 0,5% спиртовой раствор родамина В.

Проведение реакции: опрыскивают реактивом 1, сушат, опрыскивают реактивом 2 и в заключение опрыскивают реактивом 3. (Интенсивная темно-синяя флуоресценция в монохроматическом УФ-свете. Большое количество калия обнаруживается уже в видимом свете светло-красным пятном на темно-красном фоне).

113. Роданид аммония - сульфат железа (II) для перекисей.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г роданида аммония растворяют в 15 мл ацетона. Непосредственно перед употреблением добавляют 10 мл свежеприготовленного 4% водного раствора сульфата железа (II).

Примечание. Только быстрое появление красно-коричневого пятна или зоны указывает на присутствие перекиси. Спустя некоторое время весь слой окрашивается в красновато-коричневый цвет.

114. Родамин В. Общий реактив для обнаружения.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г родамина В растворяют в 100 мл этанола.

115. Родамин (диметиламинобензилиденроданин) для катионов.

Раствор для опрыскивания: 1-5% раствор родамина в этаноле.

Последующая обработка: опрыскивают 25% раствором аммиака или помещают во влажную камеру, насыщенную парами аммиака (наблюдение в монохроматическом УФ-свете).

116. Рубеановый водород для ионов меди, кобальта, никеля и марганца.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,5% раствор рубеанового водорода в 96% этаноле. 2) 25% раствор аммиака.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, сушат, опрыскивают раствором 2 или помещают хроматограмму во влажную камеру, насыщенную аммиаком.

117. Нитрат ртути (I) для барбитуровых кислот.

Раствор для опрыскивания: 1% водный раствор нитрата ртути (I)

118. Ацетат ртути - дифенилкарбазон для пуринов.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,25 г ацетата ртути (I) растворяют с добавлением нескольких капель ледяной уксусной кислоты в 100 мл 96% этанола. 2) 0,05 г дифенилкарбазона растворяют в 100 мл, 96% этанола.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, а затем раствором 2. Хроматограмма становится фиолетовой, но на месте, где находится пурин, появляется

потемнение. При нагревании до 120 °С в сушильном шкафу с окошком фон постепенно обесцвечивается.

Примечание: Отдельные ртутные пятна имеют различную устойчивость и постепенно исчезают при нагревании, вследствие чего в процессе нагревания необходимо непрерывное наблюдение. Лучше всего обвести карандашом пятна сразу же после их появления.

119. Основной ацетат свинца для урановых кислот и флавоноидов.

Раствор для опрыскивания: отфильтрованный насыщенный водой раствор ацетата свинца. Последующая обработка: сушат в течение 10 мин при 110 °С.

120. Серная кислота для алкалоидов и аминов.

Раствор для опрыскивания: к 100 мл абсолютного этанола добавляют 50 капель серной кислоты (1,84).

Примечание: Благодаря отщеплению воды от таких соединений как глюкозиды, алкалоиды и амины, образуются продукты разложения, которые флуоресцируют в монохроматическом УФ-свете.

121. Нитрат серебра для сахаров и сахарных спиртов.

Раствор для опрыскивания: 1 мл насыщенного водного раствора нитрата серебра при помешивании добавляют к 20 мл ацетона, а затем медленно по каплям прибавляют воду до полного растворения выпавшего нитрата серебра.

Последующая обработка: пластинку помещают приблизительно на 15 мин в камеру, насыщенную аммиаком (в темноте) и сразу после этого нагревают при 80° до появления отчетливых темных пятен.

122. Нитрат серебра - аммиак-флуоресцеин для галоген-ионов.

Растворы для опрыскивания: 1.) 1 г нитрата серебра растворяют в 100 мл 0,5 н. раствора аммиака. 2) 0,1 г флуоресцеина растворяют в 100 мл этанола.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1 и после непродолжительного подсушивания - раствором 2.

123. Нитрат серебра - аммиак для восстановленных веществ (реакция Толленса).

Раствор для опрыскивания: 1 объем 0,1 н. раствора нитрата серебра смешивают по мере необходимости с 1 объемом 5 н. раствора аммиака. Обращаться осторожно! При длительном стоянии образуется взрывчатый азид серебра.

Последующая обработка: 5-10 мин нагревают при 105 °С до появления отчетливых темных пятен.

124. Нитрат серебра - аммиак - хлорид натрия для тиокислот.

Растворы для опрыскивания: 1.) 50 мл 0,1 н. раствора смешивают перед употреблением с 50 мл 10% раствора аммиака. Эту смесь хранить нельзя. 2) 10% водный раствор хлорида натрия.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, затем сушат и опрыскивают раствором 2. Хроматограмму оставляют на дневном свете на некоторое время до максимального окрашивания пятен.

125. Нитрат серебра - бромфеноловый синий для пуринов.

Раствор для опрыскивания: 0,2 г бромфенолового синего растворяют в 50 мл ацетона. Раствор смешивают с 50 мл 2% водного раствора нитрата серебра (устойчив около недели).

Проведение реакции: после обработки восходящим кислым раствором хроматограмму следует высушить и поместить в пары аммиака. Затем пары аммиака удаляют теплым воздухом и опрыскивают.

126. Нитрат серебра - формальдегид для дизьдрин, альдрин, линдан.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,05 н. раствор нитрата серебра. 2) 35% раствор формальдегида. 3) 1 н. раствор КОН в метаноле. 4) Смесь, равных объемов пергидроля и азотной кислоты 1,410 (каждый раз готовят свежую). Проведение реакции: опрыскивают раствором 1. сушат в течение 30 мин на воздухе, затем опрыскивают раствором 2 и снова сушат 30 мин на воздухе; после опрыскивания раствором 3 сушат 30 мин в сушильном шкафу при 130-133 °С; далее опрыскивают хроматограмму раствором 4 и выдерживают 18 часов в темноте, а затем на солнечном свете до появления темно-коричневых пятен.

127. Нитрат серебра - пирогаллол для кислот.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,17 г нитрата серебра растворяют в 1 мл воды, добавляют 5 мл раствора аммиака и разбавляют до 200 мл этанолом. 2) 6,5 мг (0,0005 моля) пирогаллола растворяют в 100 мл этанола.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, потом раствором 2.

128. Хлорид сурьмы (III) для стероидных глюкозидов и витамина А.

Раствор для опрыскивания: 25 г хлорида сурьмы (III) растворяют в 75 г хлороформа, очищенного от этанола. Для очистки от этанола хлороформ пропускают через колонку с активной окисью алюминия. Как правило, применяют насыщенный раствор хлорида сурьмы (III) в хлороформе или в четыреххлористом углероде.

Последующая обработка: после опрыскивания хроматограмму нагревают 10 мин при 100 °С (рассматривают хроматограмму в монохроматическом ультрафиолетовом свете).

129. Хлорид сурьмы (III) - ледяная уксусная кислота для стероидов.

Раствор для опрыскивания: 1 вес. ч. хлорида сурьмы (III) растворяют в 1 вес. ч. ледяной уксусной кислоты.

Последующая обработка: пластинки нагревают 5 мин при 95 °С.

130. Хлорид сурьмы (V) для терпенов, масел и смол.

Раствор для опрыскивания: 2 объема хлорида сурьмы (V) смешивают с 8 объемами четыреххлористого углерода.

Проведение реакции: после опрыскивания пластинки нагревают при 120 °С до появления пятен.

131. Соляная кислота для гликалей.

Раствор для опрыскивания: 1 объем соляной кислот (1,19) смешивают с 4 объемами этанола.

Проведение реакции: при нагревании до 90° появляется гликаль в виде розового пятна. Можно также использовать в качестве общего реактива для опрыскивания.

132. Тиоцианат аммония для перекисей.

Растворы для опрыскивания: 1) 0.4 г тиоциаиата растворяют в 30 мл ацетона 2) 1,2 г сульфата железа (II) растворяют в 30 мл воды.

Проведение реакции: сначала опрыскивают раствором 1, недолго сушат, а затем опрыскивают раствором 2.

133. п-Толуолсульфокислота для стероидов и флавоноидов.

Раствор для опрыскивания: 20 г толуолсульфокислоты растворяют в 100 мл абсолютного этанола.

Проведение реакции: после опрыскивания несколько минут нагревают при 100 °С, хроматограмму рассматривают в монохроматическом УФ-свете.

134. Трихлоруксусная кислота для стероидов и их глюкозидов.

Раствор для опрыскивания: 25 г трихлоруксусной кислоты растворяют в 100 мл хлороформа.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму сушат в сушильном шкафу при 100 °С и рассматривают под кварцевой лампой.

135. Трифторуксусная кислота для стероидов и глюкозидов.

Раствор для опрыскивания: 1% раствор трифторуксусной кислоты в хлороформе. Последующая обработка: 5 мин нагревают при 130 °С.

136. 2,3,5-Трифенилтетразолийхлорид (ТФТХ) для восстановленных сахаров, стероидов, глюкозидов, тиокислот.

Раствор для опрыскивания: перед употреблением 1 объем 4% раствора ТФТХ. в метаноле смешивают с 1 объемом 1н. раствора NaOH в метаноле.

Последующая обработка: нагревают 5-10 мин при 110 °С. Каждый раз нагревают до появления отчетливых красных пятен, при этом фон остается практически бесцветным.

137. Ангидрид уксусной кислоты - серная кислота для тритерпеноидглюкозидов и холестерина

(реакция Либермана-Бурхарда).

Раствор для опрыскивания: осторожно при охлаждении смешивают 5 мл ангидрида уксусной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь при охлаждении медленно доводят до объема 50 мл абсолютным спиртом. Перед употреблением готовят свежий раствор.

Последующая обработка: после опрыскивания пластинку около 10 мин нагревают при 110 °С. Пятна рассматривают в монохроматическом УФ-свете.

138. о-Фенилендиамин-трихлоруксусная кислота для α-кетокислот.

Раствор для опрыскивания: 50 мг о-фенилендиамина растворяют в 100 мл 10% водном растворе трихлоруксусной кислоты.

Проведение реакции: после опрыскивания хроматограмму нагревают не более 2 мин в сушильном шкафу при 100 °С, после чего флуоресцирующие пятна рассматривают под аналитической кварцевой лампой.

139. Флуоресцеин натрия для ароматических и гетероциклических соединений.

Раствор для опрыскивания: 50 мг флуоресцеина натрия растворяют в 100 мл борного метанола.

Примечание. При равномерном опрыскивании можно обнаружить на хроматограмме различные соединения с помощью кварцевой лампы.

140. Флуоресцеин - бромная проба для ненасыщенных соединений.

Массу для нанесения готовят с 0,04% водным раствором флуоресцеина натрия вместо воды. После разделения продувают над высушенной пластинкой пары брома. В

результате образования эодина флуоресценция гасится всюду, за исключением пятен веществ, которые присоединяют бром за счет ненасыщенных связей.

141. Флуоресцеин натрия - родамин В - карбонат натрия для хлорированных углеводов, камфары, гетероциклических соединений и т. д.

Растворы для опрыскивания: 1) 0,5% раствор родамина В в этаноле. 2) 10% водный раствор карбоната натрия.

Проведение реакции: пластинки с флуоресцеином натрия (см. реактив 140) опрыскивают после разделения реактивом 1, сушат и интенсивно опрыскивают реактивом 2. Некоторые пятна лучше обнаруживаются в виде флуоресцирующих пятен в свете аналитической кварцевой лампы.

142. Формальдегид - соляная кислота для производных индола (реактив Прохазки).

Раствор для опрыскивания: готовят свежую смесь из 10 мл раствора формальдегида (36%), 10 мл чистой 25% соляной кислоты и 20 мл этанола.

Последующая обработка: нагревают 5 мин при 100 °С. Флуоресценцию в УФ-свете (365 нм желто-оранжево-зеленоватая) можно усилить действием паров царской водки. (Относительно приготовления царской водки см. реактив 40).

143. Фосфорная кислота для стероидов.

Раствор для опрыскивания: 1 объем о-фосфорной кислоты (1,7) разбавляют 1 объемом воды.

Проведение реакции: опрыскивают пластинку, пока она во влажном состоянии не станет прозрачной, затем нагревают 10-20 мин при 120° и флуоресцирующие пятна рассматривают под кварцевой лампой. Ненасыщенные стероиды и стерины можно получить в виде голубых пятен в видимом свете, если пластинки после опрыскивания фосфорной кислотой нагреть 10 мин и в еще горячем состоянии опрыснуть реактивом 120 (свежеприготовленным). Последующее нагревание в течение 2- 5 мин увеличивает интенсивность окраски.

144. Фосфорномолибденовая кислота для восстановителей.

Растворы для опрыскивания: а) свежеприготовленный раствор 5 г фосфорномолибденовой кислоты в 100 мл этанола.

Последующая обработка: 5 мин нагревают при 80-90 °С, б) свежеприготовленный раствор 10 г фосфорномолибденовой кислоты в 100 мл этанола.

Последующая обработка: 5 мин нагревают при 80-90 °С в) Раствор для опрыскивания: свежеприготовленный раствор 10 г фосфорномолибденовой кислоты в 100 мл этанола. Последующая обработка: нагревают 5 мин при 120 °С.

Примечание. Обработка парами аммиака обесцвечивает фон.

145. Фосфорновольфрамовая кислота для липидов.

Раствор для опрыскивания: 20% раствор фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле. Последующая обработка: нагревают 20 мин в сушильном шкафу при 70 °С.

146. Фосфорномолибденовая кислота для фенолов.

10 г вольфрамата натрия и 2,5 г молибдата натрия растворяют в 70 мл воды и добавляют последовательно 5 мл 85% фосфорной кислоты и 10 мл концентрированной соляной кислоты (1,19). Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 10 часов. Затем добавляют 15 г сульфата лития 5 мл воды и 1 каплю брома и еще раз кипятят 15 мин, после охлаждения доводят до 100 мл в мерной колбе (исходный раствор). Раствор не должен иметь зеленой окраски.

Реактивы для опрыскивания: 1) 20% водный раствор карбоната натрия. 2) Перед употреблением смешивают 1 часть исходного раствора с 3 объемами воды.

Проведение реакции: опрыскивают раствором 1, немного сушат и опрыскивают раствором 2.

147. Хинидин, общий реактив для кислот.

Раствор для опрыскивания: 0,3% раствор хинидина в хлороформе.

Предварительная обработка: при обработке хроматограммы растворителем, содержащим летучие кислоты (нелетучие использовать нельзя), необходимо нагревать затем пластинку в токе воздуха до 60-80 °С.

Проведение реакции: после интенсивного опрыскивания хроматограмму нагревают в течение 10 мин при 110-120 °С в сушильном шкафу и рассматривают в монохроматическом ультрафиолетовом свете.

148. Хинидин - сульфат меди (реактив на барбитуровую и тиобарбитуровую кислоты).

Раствор для опрыскивания: 200 мг сульфата меди, 2 мл пиридина и 20 мг хинидина растворяют в 100 мл воды.

Последующая обработка: высушенную хроматограмму устанавливают в токе паров соляной кислоты (темное пятно в фильтрованном ультрафиолетовом свете).

149. п-Хинон для этаноламина.

Раствор для опрыскивания: 0,5 г п-хинона (бензохинона) растворяют в смеси 10 мл пиридина и 40 мл бутанола. После опрыскивания сразу же появляется красное пятно этаноламина. Холин с реактивом не реагирует.

150. Хлорамин Т для кофеина.

Растворы для опрыскивания: 1) 10% водный раствор хлорамина Т. 2) 1 н. соляная кислота.

Проведение реакции: пластинки опрыскивают раствором 1 и после непродолжительного высушивания опрыскивают раствором 2. Нагревают при 96-98 °С до исчезновения запаха хлора. Пластинку помещают во влажную камеру, насыщенную аммиаком (5 мин), и еще раз слегка нагревают до появления интенсивной розово-красной окраски.

151. Хлорамин - трихлоруксусная кислота для дигиталиеглюкозидов.

Раствор для опрыскивания: 10 мл свежеприготовленного 3% водного раствора хлорамина смешивают с 40 мл 25% раствора трихлоруксусной кислоты в 96% этаноле (трихлоруксусная кислота устойчива несколько дней).

Проведение реакции: после опрыскивания нагревают 7 мин при 110 °С в сушильном шкафу. В монохроматическом ультрафиолетовом свете выявляются голубоватые пятна; глюкозиды ряда А выявляются в виде желтых пятен.

152. Хлорная кислота для стероидов.

Раствор для опрыскивания: 2% водный раствор хлорной кислоты.

Последующая обработка: нагревают 10 мин при 150 °С.

Примечание. Получают однородное коричневое пятно, годное для количественного определения. Более чувствительным может быть обнаружение фосфорной кислотой (реактив 142) с последующим опрыскиванием фосфорномолибденовой кислотой (реактив 143).

153. Хлор-толидиновый реактив.

Хлорирование: пластинку выдерживают в атмосфере хлора, который подается из баллона в течение 5-10 мин, хлор образуется при сливании равных частей 1,5% раствора KMnO_4 и 10% соляной кислоты; обработку ведут 15-20 мин, а затем оставляют на 3-5 мин на воздухе для удаления избытка хлора.

Раствор для опрыскивания: 160 мг о-толидина растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, дистиллированной водой доводят до 500 мл и добавляют 1 г KI.

Проведение реакции: сначала осторожно опрыскивают раствором край хроматограммы; если фон становится голубым, то необходимо несколько повременить с окончательным опрыскиванием.

154. Хлорсульфоновая кислота - ледяная уксусная кислота для тритерпенов, стерин и стероидов.

Раствор для опрыскивания: 5 мл хлорсульфоновой кислоты при осторожном охлаждении растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты.

Последующая обработка: 5 мин нагревают при 130 °. Пластинку рассматривают в ультрафиолетовых лучах (365 нм).

155. Хромовая смесь для ариламинов и т.д.

Раствор для опрыскивания: 5 г бихромата калия растворяют в 100 мл 40% серной кислоты (различная окраска, в зависимости от амина).

156. Сульфат церия (IV) - серная кислота (на солнечном свете реактив изменяется) для алкалоидов, органических соединений, содержащих йод, и токоферолацетатов.

Раствор для опрыскивания: 0.1 г сульфата церия (IV) растворяют в 4 мл воды. После добавления 1 г трихлоруксусной кислоты нагревают до кипения и медленно по каплям добавляют серную кислоту (1,84) до полного растворения.

Последующая обработка: несколько минут нагревают при 110 °С до появления пятен. Реактив окрашивает алкалоиды, апоморфин, бруцин, колхицин, папаверин и физостигмин. Его также можно применять для обнаружения органических соединений, содержащих йод, токоферолацетатов.

157. Циклодекстрин для липидов с прямой цепью.

Раствор для опрыскивания: 1% раствор α-циклодекстрина в 30% этиловом спирте.

Последующая обработка: после опрыскивания пластинку помещают в сосуд с парами йода.

158. Цирконализариновый лак - соляная кислота для фтор-ионов.

Раствор для опрыскивания: 0.05 г цирконилхлорида ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и 0,05 г ализаринсульфоната натрия растворяют в 100 мл 2 н. соляной кислоты.

(merlin.com.ua; материал из монографии "Хроматография в тонких слоях" под ред. Э. Шталя. М., 1965, с. 476-492.)

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.

1. Катионно-активные ПАВ (КПАВ) определяют по образованию небесно-голубой окраски с бромфеноловым синим в нейтральной среде пробы ($\text{pH}=7$). Четвертичноаммониевые соли дают зеленоватую окраску.
2. Если к раствору анионно-активных ПАВ (АПАВ) добавить раствор катионно-активного ПАВ (например, 1% раствор четвертичноаммониевой соли), то проба помутнеет.
3. Отрицательные результаты первых двух тестов свидетельствуют о возможном наличии неионногенных ПАВ (НПАВ).



Интересен метод идентификации очищенных ПАВ предложенный Котландом и Даммерсом. Метод основан на обобщении результатов реакции испытуемого ПАВ на 6 реагентов:

1. нитрат церия;
2. хлорид алюминия в хлороформе;
3. бромная вода;
4. перманганат калия;
5. спиртовой раствор гидроксида калия;
6. смесь уксусного ангидрида и серной кислоты.

Тип ПАВ	Структурная формула	1	2	3	4	5	6
Стеарат натрия (мыла)	RCOONa	-	-	+	-	+	-
Таллат натрия (жидкие мыла)	RCOONa	-	+	+	+	+	+
Сульфаты парафинов	RCH ₂ OSO ₃ Na	-	+	-	-	-	-
Сульфаты олефинов	RCH ₂ OSO ₃ Na	-	+	+	+	-	-
Алкиларилсульфонаты	RC ₆ H ₄ SO ₃ Na	-	+	-	-	+	-
Эфиры ненасыщенных жирных кислот и сульфозтанола	RCOOCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	+	+	+	+	+	-
Сульфозтоксилаты алкилфенолов	RC ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₄ Na	+	+	+	-	+	-
Тауринамиды жирных кислот	RCONHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	+	+	+	+	+	-
Оксиэтилированные насыщенные спирты	RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	-	-	-	-	-
Оксиэтилированные ненасыщенные спирты	RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	-	-
Оксиэтилированные алкилфенолы	RC ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	-	-	-
Оксиэтилированные меркаптаны	RS(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	-	+	+	+	-
Оксиэтилированные жирные кислоты	RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	+	-
Оксиэтилированные ненасыщенные жирные кислоты	RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	+	-
Оксиэтилированные таллаты	RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	+	+
Сополимеры оксида этилена и пропилена	[(CH ₃ CHCH ₂ O) _x (CH ₂ CH ₂ O) _y] _n CH ₃	+	-	+	+	-	-
Сорбитанмонолаураты	RCOO(sorbitan)	+	-	-	+	+	-
Полиоксиэтиленсорбитанмонолаураты	RCOO(sorbitan)[(OCH ₂ CH ₂ O) _n H] _x	+	+	+	+	+	-
Алкилоламиды жирных кислот	RCONHCH ₂ CH ₂ OH	+	-	+	+	+	-

(a) - зеленое окрашивание;

(b) - розовое окрашивание;

(c) - для нейтрализованных осадков органических соединений серы.

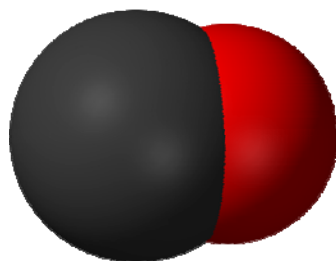
(по материалам интернета)

Токсикологическая характеристика окиси углерода.

Э.П. Петренко, А.С. Фукс.

(часть книги Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита.)

Оксись углерода (CO) является продуктом неполного сгорания углеродосодержащих веществ, когда процесс горения происходит в условиях недостаточного поступления кислорода из воздуха. CO легче воздуха (0,97), $T_{кип} = -191,5^{\circ}\text{C}$, растворимость в воде 2%. Является активным восстановителем.



Реакция взаимодействия с хлористым палладием используется для индикации CO. Восстановление MnO_2 , CuO используется в гопкалитовых патронах противогазов для защиты от CO. Отравления оксидом углерода встречаются довольно часто, как в мирное время (9-15%), так и в боевых условиях. Во взрывных газах при взрыве тринитротолуола содержание CO доходит до 60% (685 мг/л), черного (бездымного) пороха – 4% (45 мг/л), при сгорании напалма, окиси пропилена в боеприпасах объемного взрыва – до 15% (170 мг/л). При сгорании древесины во время пожаров образуется оксид углерода с содержанием его в воздухе 5,5% (65 мг/л).



Производственная деятельность человека приводит к выбросу в биосферу 300-600 млн. тонн окиси углерода в год, 60% этого количества составляют выхлопные газы автотранспорта. В выхлопных газах карбюраторных двигателей, работающих на холостом ходу содержится 15% CO, а при движении до 4%. В светильном газе образуется 11% (125 мг/л). В основном потоке табачного дыма содержится 4,6% (53 мг/л) CO. В этом смысле о CO можно говорить как о военно-профессиональном яде.

Наиболее опасна стрельба, ведущаяся в условиях закрытых помещений – артиллерийские башни, доты, блиндажи и др., из танков, бронемашин. В иностранной литературе имеются указания, что некоторые соединения СО с металлами (карбонилы) могут использоваться как ОВ. Наиболее токсичными являются пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. При нагревании их на свету выделяется большое количество СО. Карбонилы металлов являются сильными восстановителями и сами по себе токсичны, вызывая поражения слизистых дыхательных путей вплоть до развития отека легких.

При стрельбе, взрывах, запуске ракет, оснащенных двигателями, работающими на твердом ракетном топливе, образуются токсические вещества, получившие название взрывных или пороховых газов. В их составе имеются: уголекислота, вода, азот, метан, окислы азота и уголекислота. Удельный вес их зависит от условий взрыва – достаточное или недостаточное содержание кислорода в атмосфере. В зависимости от этого будет преобладать тот или иной газ и этим будет определяться особенность клиники, хотя в целом интоксикация носит характер комбинированного отравления этими ядами. В основном картина отравления протекает по типу интоксикации окисью углерода в сочетании с отравлением окислами азота, по типу «опьянения от пороха». В целом развивается выраженная гемическая гипоксия.



Поражающее действие боеприпасов объемного взрыва (БОВ) в 4-6 раз, а в перспективе в 10-20 раз больше, чем у равных по весу фугасных боеприпасов, снабженных тротилом. Основным компонентом боеприпасов объемного взрыва является окись этилена или окись пропилена. Принцип действия БОВ упрощенно можно представить следующим образом: жидкая смесь помещается в специальную оболочку, при взрыве она разбрызгивается, испаряется и перемещается с кислородом, образуя облако топливно-воздушной смеси радиусом около 15 и толщиной 2-3 метра. Она загорается в нескольких местах детонаторами, образуется сверхзвуковая воздушная волна с большим избыточным давлением, действующая по принципу «обжима» на организм, вызывая травмы и ожоги. Однако, необходимо учитывать и поражающее действие химического фактора в связи с высокой токсичностью окисей этилена и пропилена.

Окись этилена применяется в качестве горючего БОВ, моющего средства в промышленности, инсектицида – в рецептуре ОКБМ (этилен+бромистый метил) для дегазации мехового обмундирования. $T_{\text{кип}} = -19,7^\circ\text{C}$, подвижная жидкость с эфирным запахом, нижний предел воспламенения-мости в смеси с воздухом составляет 3%.

Оксид пропилена применяется в качестве фумиганта, полупродукта для органического синтеза. Бесцветная жидкость с эфирным запахом. $T_{кип} = 35^{\circ}\text{C}$. В смеси с воздухом взрывается.

Средняя летальная концентрация окиси этилена и окиси пропилена для белых крыс при экспозиции 4 часа составляет 2,6 и 10 мг/л соответственно.

Вторым компонентом токсического действия горючего БОВ является окись углерода. Она образуется при горении этилена и пропилена (1,5%).

Третьим компонентом является углекислота, содержание которой во взрывных газах боеприпасов объемного взрыва составляет 10-15%.

Кроме того, в атмосфере действия взрывных газов БОВ резко снижает содержание кислорода (до 5-6%), так как он расходуется в процессе горения. Поэтому развивается еще гипоксическая гипоксия.

Механизм действия оксида углерода.

Оксид углерода по типу своего патофизиологического действия – кровяной яд, который взаимодействуя с гемоглобином превращает его в карбоксигемоглобин, вызывая гемический тип гипоксии. Однако в развитии интоксикации имеет место взаимодействия СО с миоглобином, цитохромом “а3” и другими железо- и медьсодержащими биохимическими системами.

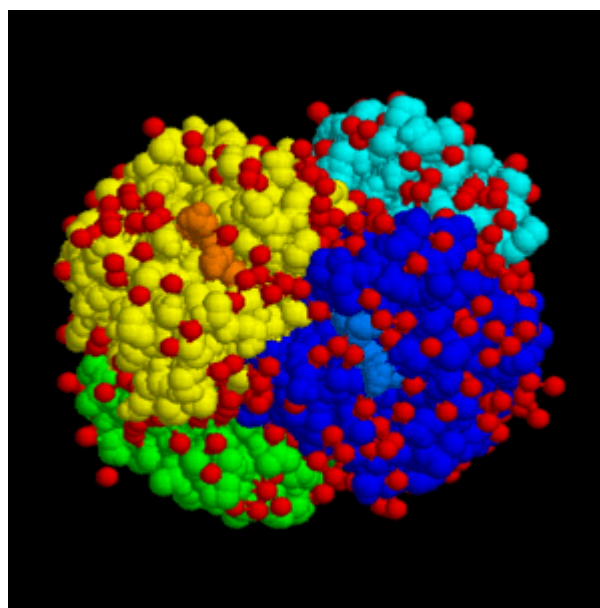
Взаимодействие СО с гемоглобином.

Проникая в эритроциты, СО взаимодействуя с двухвалентным железом

гемоглобина образует прочный комплекс – карбоксигемоглобин.

Взаимодействие яда происходит как с восстановленной, так и с окисленной формой гемоглобина. Несмотря на то, что связь СО с гемоглобином довольно прочная, все же она обратима. Однако “сродство” СО к гемоглобину в 360 раз выше по сравнению с кислородом. “Сродство” СО к гемоглобину, не означает, что яд имеет большую скорость присоединения к гемоглобину чем

кислород, последний присоединяется к гемоглобину в 10 раз быстрее. Однако,



Молекула гемоглобина: 4 цепи глобина окрашены в разные цвета

скорость диссоциации карбоксигемоглобина примерно в 3600 раз меньше скорости диссоциации оксигемоглобина. Отсюда “сродство” = $3600:10=360$ раз.

Оксид углерода не только связывает двухвалентное железо гемоглобина, он усугубляет диссоциацию оксигемоглобина, что усиливает развитие кислородной недостаточности (эффект Холдена). Даже при присоединении СО к одному из четырех гемов, три из которых связаны кислородом, яд резко нарушает способность гемоглобина отдавать кислород тканям. Присоединившись к молекуле гемоглобина первым, на один из четырех гемов СО нарушает “гем-гем–взаимодействие” облегчающее связь кислорода с гемоглобином, тормозится связь кислорода с остальными тремя гемами, что значительно усугубляет гипоксию.

Взаимодействие СО с миоглобином.

Миоглобин (МНб) занимает промежуточное положение между гемоглобином крови и окислительными ферментами мышц (цитохромами) и в момент сокращения мышц, когда зажимаются капилляры и падает парциальное давление кислорода, бесперебойно обеспечивает мышцы кислородом, путем его отщепления

При взаимодействии СО с миоглобином образуется карбоксимиоглобин (СОМНб). Нарушается обеспечение работающих мышц кислородом. Этим объясняется развитие выраженной мышечной слабости, особенно нижних конечностей и миокарда. Сродство СО к МНб мышц в 28-51 раз больше, чем кислорода к МНб.

Взаимодействие с цитохромами.

При наличии во вдыхаемом воздухе высокой концентрации СО происходит его взаимодействие с двухвалентным железом цитохрома “а3”, в результате развивается нарушение тканевого дыхания. Наиболее активно СО взаимодействует с цитохромоксидазой в активнометаболизирующихся тканях, где локальное давление кислорода в клетках оказывается подчас невысоким. Это происходит несмотря на высокое “сродство” цитохромоксидазы к кислороду, превосходящее в 3000 раз ее “сродство” к СО. Однако при высоких концентрациях оксида углерода в воздухе и, в связи с его непрерывным потреблением, яд в значительном количестве проникает в клетку и вступает во взаимодействие с цитохромоксидазой, не вытесняясь оттуда кислородом, концентрация которого в воздухе при этом уменьшается. По данным А.Л. Тиунова, в результате этого нарушается образование в дыхательной цепи воды, а образуются активные свободные радикалы. Последнее активирует перекисное окисление липидов, что приводит к повреждению мембранных структур, способствует нарушению поведенческих реакций и развитию трофических процессов, угнетается

двигательная активность. Другой компонент митохондриальной цепи транспорта электронов – цитохром “С” – взаимодействует с СО в условиях выраженного ацидоза (рН ниже 4) и значительного алкалоза (рН 11,5), что также угнетает тканевое дыхание. Из числа медьсодержащих ферментов СО угнетает тирозиназу, взаимодействует с восстановленной формой пероксидазы, создавая соединения, напоминающие карбоксигемоглобин.

Молниеносная форма течения отравления СО объясняется угнетением активности цитохромоксидазы каротидных клубочков ответственных за рефлекторное возбуждение дыхания при недостатке кислорода. В результате этого происходит перевозбуждение рецепторов и развивается запредельное торможение приводящее к остановке дыхания.

Клиническая картина поражения.

В зависимости от концентрации яда и времени его действия на организм могут развиваться молниеносная и замедленные формы интоксикации.

Молниеносная форма (апоплексическая) развивается при воздействии яда в очень высоких концентрациях. Отравленный почти моментально теряет сознание, развиваются судороги. Быстро наступает смерть. Вначале происходит остановка дыхания, а затем останавливается и сердечная деятельность.

Замедленные формы, выделяют типичную и атипичные – синкопальную и эйфорическую.

Синкопальная форма составляет 10-20% всех случаев отравлений, при этом наблюдается резкое снижение АД, слизистые и кожные покровы приобретают серо-пепельный цвет (“белая асфиксия”). Сознание утрачивается. Коллаптоидное состояние может продолжаться несколько часов. У спасенных длительно сохраняются адинамия и сонливость. Синкопальная форма развивается при длительном действии СО в малых концентрациях при относительно выраженной физической нагрузке.

Эйфорическая форма возникает в 5-10% случаев при длительном воздействии на организм малых концентраций СО при малой физической нагрузке. Пострадавшие возбуждены, могут совершать немотивированные поступки. В дальнейшем, особенно при увеличении физической нагрузки или психической травме, утрачивается сознание, появляются расстройства дыхания и сердечной деятельности.

Типичная форма (70-85%) отравления СО может протекать в трех степенях тяжести. Легкая степень отравления возникает в случае образования не более 30% карбоксигемоглобина, средняя – от 30 до 40%, тяжелая от 40% и более.

Легкая степень. Развивается сильная головная боль, головокружение, шум в ушах, ощущение “пульсации височных артерий”, слабость, сердцебиение, одышка, тошнота, может быть рвота, шаткая походка. АД повышается, расширяются зрачки. В начале может быть нарушена психическая деятельность, пораженные теряют ориентацию во времени и пространстве, может развиваться эйфория. При выходе из зараженной атмосферы, все явления постепенно проходят без последствий.

Средняя степень. Сознание затемняется, развивается выраженная мышечная слабость, особенно в нижних конечностях. Нарушается координация движений, появляется сонливость, безразличие и окружающей обстановке. Одышка усиливается, пульс учащается, АД после кратковременного подъема снижается. Появляются розовые пятка на коже. Иногда может быть потеря сознания. При возвращении сознания может наблюдаться состояние, напоминающее алкогольное опьянение, иногда сознание возвращается медленно. Появляются трофические расстройства в виде больших пузырей заполненных отечной жидкостью, чаще на нижних конечностях. Могут развиваться фибрилляции, клонические и тонические судороги. После отравления длительно сохраняется головная боль, шаткая походка, головокружение.

Тяжелая степень отравления (асфиксическая) развивается в три стадии.

1. Начальная. Головная боль, головокружение, тошнота, рвота; часто явления возбуждения, склонность к немотивированным поступкам; дыхание учащается, развивается мышечная слабость, вплоть до такой степени, что пораженный теряет способность передвигаться.

2. Комы. Наступает подавление всех функций организма. Сердечная деятельность ослабляется (тахикардия сосудистая гипотензия). Дыхание вначале учащено, затем становится поверхностным, сознание затуманивается до полной потери. Развивается рвота, повышается температура, зрачки расширяются. Появляются судороги, кома, непроизвольное отделение мочи и кала.

3. Терминальная. Дыхание неправильное, типа Чейн-Стокса. Постепенно снижается температура тела. Кома может длиться 1-2 дня. Кожа и слизистые в следствие прогрессирующей асфиксии становятся цианотичными. Тяжелый прогностический признак – потеря зрачковой реакции, истечение из носа и рта розовой пенящейся жидкости – развитие отека легких. Вначале прекращается дыхание, затем останавливается сердце.

В целом, при отравлении оксидом углерода характерно развитие следующих синдромов:

- • психоневрологических расстройств;
- • нарушение функции внешнего дыхания;
- • нарушение функции сердечно-сосудистой системы;
- • синдром трофических расстройств.

Первая помощь и лечение.

Основной задачей при оказании первой помощи является скорейшее удаление пострадавшего из зоны с повышенной концентрацией оксида углерода. После выноса пострадавшего на свежий воздух необходимо ему растереть грудь, приложить грелку к ногам, на спину поставить горчичники.

При отравлениях средней и тяжелой степени задержка пострадавших в медицинском пункте недопустима! Все мероприятия неотложной медицинской помощи проводятся в процессе эвакуации.

Больного необходимо эвакуировать в ближайшее лечебное учреждение располагающее возможностями проведения ГБО, санитарным транспортом, в сопровождении врача или фельдшера.

При остановке дыхания следует проводить искусственное дыхание сочетающееся с подачей кислорода. Искусственное дыхание необходимо делать до восстановления самостоятельных дыхательных движений. В тяжелых случаях переводят на управляемое дыхание. Проводится непрерывная ингаляция 80-100% кислорода.

При возбуждении и судорогах внутримышечно вводится 1-2 мл 1% раствора феназепама. При обструкции дыхательных путей – в/в 10 мл 2,4% р-ра эуфиллина. При развитии комы – на голову пузырь со льдом, в/в вводят 40 мл 40% р-ра глюкозы с 4-6 мл 5% р-ра аскорбиновой кислоты, 8 Ед инсулина, 5-10 мл 2,4 % р-ра эуфиллина, 50-100 мг преднизолона, 40-80 мг фуросемида. В комплексе с другими препаратами для обрыва реакций перекисного окисления липидов вводят 1 мл 6% р-ра ацизола.

Для возмещения тканевого физиологического цитохрома "С", содержание которого при отравлении СО резко снижается и для реактивации цитохромоксидазы, блокированной СО вводят цитохром С. Железо содержащееся в цитохроме С ускоряет ход окислительных процессов при отравлении оксидом углерода. Вводят препарат в/м или в/в медленно по 4-8 мл, 1-2 раза в день. При тяжелых отравлениях в/в вводится по 20-40 мл (50-100 мг) препарата. Перед введением цитохрома С необходимо определить к нему чувствительность больного.

Для ускорения выведения из организма СО рекомендуется вводить препараты железа или кобальта. Так ferrum reductum введенный внутрь в дозе 50 мг/кг ускоряет

выведение СО и снижает его концентрацию в крови. Из препаратов кобальта используется кобальтовая соль ЭДТА.

Повышенное содержание в крови пировиноградной кислоты при остром отравлении СО явилось основанием для применения витамина В1. Его вводят в/в или в/м 4 мл 5% р-ра. Совместно с витамином В1 рекомендуется введение 2-4 мл 6% р-ра тиамин бромид (В6).

Оксигенотерапия обеспечивает более быстрое выздоровление больных с отравлением СО. Терапию кислородом проводят под давлением 2-3 атмосфер в течение 15-30 минут. В ряде случаев проводят повторные сеансы ГБО до полного исчезновения неврологической симптоматики и нормализации уровня карбоксигемоглобина в крови.

При длительных коматозных состояниях продолжающихся более 24 часов у больных с отравлением СО, ряд авторов рекомендуют применение краниocereбральной гипотермии. Существуют клинические наблюдения, что переливание 300-400 мл крови способствует выходу больных из коматозного состояния и ускоряет выведение яда из организма.

Опубликован ряд работ, позволяющих сделать заключение о том, что обменное переливание крови получает все большее распространение при лечении острых отравлений СО. Оно рекомендуется при оксиглеродной коме. Рекомендуется максимально возможное замещение (до 3-4 л) с добавкой на каждые 1000 мл крови 50-100 мл 40 % р-ра глюкозы. Это лечебное мероприятие должно проводиться в ранние сроки наряду с оксигенотерапией.

При отравлении СО не следует назначать аналептики, так как они вызывают судороги и рвоту. Противопоказано введение наркотиков и опиатов, так как последние вызывают паралич дыхательного центра.

При развитии отека мозга и отека легких проводится соответствующая терапия.

При появлении признаков ОПН, для предупреждения миоглоинурийной анурии и компенсации метаболического ацидоза проводят ощелачивание крови (бикарбонат натрия 4% р-р 400-800 мл), гемодиализ. Проводится профилактика и лечение миоренального синдрома.

Заключение

Таким образом, рассмотренный нами материал показал, что цианиды имеют определенное военное значение, которое должно учитываться при организации медицинского обеспечения боевых действий. Возможно появление вторичных очагов

при взрывах и разрушениях различных предприятий, производящих и хранящих CN-содержащие ТХВ.

Оксид углерода один из самых распространенных ядов вызывающих отравления в войсках в мирное время. Поэтому врачи должны в совершенстве знать эту патологию, чтобы правильно организовать защиту личного состава и профилактику отравлений.

Натрий из выпускных клапанов

Металлический натрий можно извлечь из **выпускного(!)** клапана автобусного двигателя, двигателей от машин МАЗ, КАМАЗ, ЗИЛ, комбайна и т.п. Выглядит он как большой гвоздь с плоским острием.

Эти клапаны вместе с двигателями привозят в металлолом. Иногда б/у клапаны привозят отдельно от двигателей. Не перепутайте их с впускными. Последние совсем не содержат натрия.



На фото - исходные клапаны, надпиленные клапаны, клапаны с обломанной шейкой и извлеченный в семисотграммовую банку натрий (с небольшим количеством) машинного масла.

Все операции необходимо осуществлять в защитных очках (а лучше в защитной маске) и рабочей одежде, т.к. даже маленький кусочек натрия может стать причиной тяжелого повреждения глаз или образования дырки в одежде. Следует помнить, что работа с расплавленным натрием - мероприятие повышенной опасности, которое требует соответствующего выбора места проведения.

Первый этап - нагревание клапанов до 130-180 градусов с целью расплавить натрий. После прогрева клапаны переворачиваются тарелкой вниз и охлаждаются. Это делается с целью возможно полного перемещения натрия в полость тарелки.

Второй этап - вскрытие полости клапана с помощью ножовки с **новым** полотном или трехгранного напильника. Необходимо пропилить металл до полости в двух точках - в середине шейки клапана (начало полости) и ближе к тарелке. Полностью отрезать шейку излишне, надо лишь пропилить стенку. Некоторые пользовались для этой цели углошлифмашиной ("болгаркой"). Это довольно рискованно, поскольку налипший к стенкам полости натрий воспламеняется в месте среза, образуя мелкие крупинки окиси, разбрасываемые вращающимся кругом по сторонам (опасность для глаз и одежды!). Горение самостоятельно прекращается только после окончания резки и остывании зоны надреза.

Третий этап - обламывание шейки клапана. Шейку нужно обламывать посередине (по верхнему надрезу). Сталь клапана азотирована, закалена и в результате весьма хрупка. Надо положить клапан на две точки опоры (ближе к концам) и несильным ударом молотком в область надреза посередине обломить шейку.

Четвертый этап - собственно выплавление и извлечение натрия.

Обломанные клапаны в положении вверх отверстием осторожно нагреваются до 150-160 градусов для полного расплавления натрия. Затем по одному быстро берутся плоскогубцами и жидкий натрий выбивается сильными ударами зажатого в плоскогубцы с перевернутым клапаном о твердый тяжелый предмет в подставленную емкость с машинным маслом. Вылетающий натрий часто загорается. В масле горение сразу прекращается, но нужно быть **психологически готовым** к попаданию достаточно большого кусочка горящего натрия за пределы емкости с маслом. И соответственно выбирать для работы такое место, где кусочки горящего натрия не будут представлять опасности и не смогут нанести материальный ущерб.

Из 6 клапанов можно добыть 6-7 г натрия. Следует иметь ввиду, что далеко не все типы выпускных клапанов содержат натрий.

(pirotek.info)



Реакция натрия с водой.

ЮНЫМ ХИМИКАМ

ХИМИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ДЛЯ НАЧИНАЮЩИХ Ч. 3

(из приложения к набору Юный химик)

окончание, начало в №3, 4 (2008)

176. ПОГЛОЩАЕТСЯ ЛИ ВЕЩЕСТВО ПРИ ГОРЕНИИ?

Мы уже знаем, что порошок железа может гореть. После сжигания порошка остается черно-серый пепел, называемый оксидом железа. Интересно, этот пепел тяжелее или легче металла?

Конечно, тебе покажется, что легче!

Проверим это на опыте.

Накалим крышку консервной банки, охладим и насыпем на нее железного порошка и взвесим. Запишем точный вес. Теперь нагреем крышку вместе с содержимым, лучше на пламени газовой плиты. Ты увидишь, как порошок накаляется и постепенно образуется твердая черно-серая масса. Снова взвесим. Ты удивишься! Черно-серая масса, полученная после сжигания металла, весит больше самого металла!

При горении вес увеличился потому, что из воздуха поглотился кислород.

Если сжечь дерево, то получим золу намного легче весом, чем само дерево, потому, что с продуктами сгорания улетучивается углекислый газ.

ЖЕЛЕЗО СОЕДИНЯЕТСЯ С КИСЛОРОДОМ В ОКСИД ЖЕЛЕЗА

Железо соединяется с кислородом, и получается новое вещество. Химики называют его оксидом железа. Существуют два оксида железа. Их обозначают FeO и Fe_2O_3 , причем FeO очень неустойчивое соединение, быстро окисляющегося до Fe_2O_3 . В наших опытах получают оба оксида, их называют магнетитом и записывают так:

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4



FeO



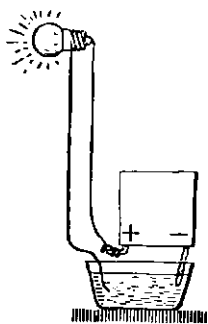
Fe_2O_3



Fe_3O_4 (магнетит)

177. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

Для опыта тебе необходимо сделать простую незамкнутую электрическую цепь из батарейки карманного фонаря, кусочков провода и лампочки 3,5 ватт, как это показано на рис.



Затем опустим концы проводов в сухие вещества: поваренную соль, сернокислую медь (медный купорос), аммоний хлористый (хлорид аммония), сахар. Лампочка не горит. Теперь приготовь растворы этих веществ и дополнительно возьми растворы соляной кислоты и

гидроокиси натрия (едкого натра).



Растворы поочередно наливай в фарфоровую чашку. (После проведения опыта с каждым раствором чашку тщательно вымой). И в каждый из них опускай концы провода. Ты увидишь интересное явление — лампочка загорится во всех растворах, кроме сахара.

Значит, электрическая цепь замыкается в этих растворах, а в растворе сахара нет.

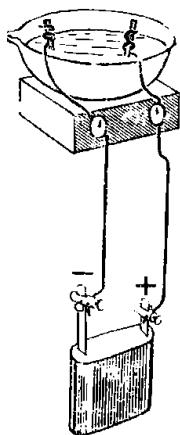
Следовательно, растворы поваренной соли, медного купороса, хлорида аммония, соляной кислоты, едкого натра электропроводны, а раствор сахара не проводит электрический ток.

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называются *неэлектролитами*.

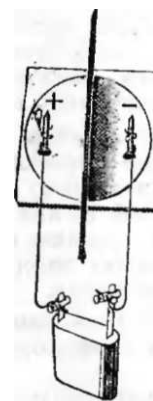
Следовательно, поваренная соль, медный купорос, хлорид аммония, соляная кислота, едкий натр — *электролиты*. Поэтому их можно использовать в аккумуляторах.

Сахар же является *неэлектролитом*.

178. ЕЩЕ ОДИН ОПЫТ С ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ РАСТВОРОВ



Возьмем фильтр из нашего набора, смочим его раствором поваренной соли и положим на стекло (рис.). По центру фильтра осторожно проложим белую нитку, смоченную в аммиачном растворе сернокислой меди (медного купороса), который готовится из равных частей растворов сернокислой меди (сульфата меди) и гидроксида аммония. Нитка окрашивается в интенсивно синий цвет. На равном расстоянии от нитки на фильтр положим электроды (гвозди), которые



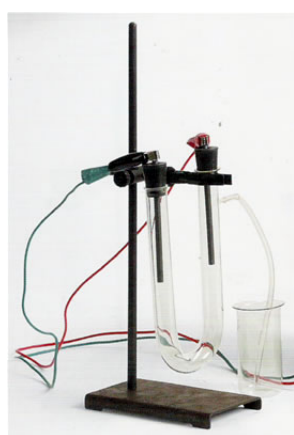
соединим один — с положительным, а другой — с отрицательным полюсом карманной батарейки. Пометим соответственно полюса и на фильтре простым карандашом.

Через некоторое время увидим, что синяя полоска перемещается к тому концу бумажки, где стоит знак (—).

Следовательно, в аммиачном растворе медного купороса есть положительно заряженные частички, а значит, должны быть и отрицательно заряженные частички, т. к. вещество электронейтрально.

179. НАТРИЯ ГИДРООКИСЬ (ЕДКИЙ НАТР)

Едкий натр может быть получен при пропускании электрического тока через раствор поваренной соли. В воде растворяют такое количество поваренной соли, чтобы следующая порция больше не растворялась, и дно сосуда покрылось бы



Установки для электролиза

нерастворившимися кристаллами.

Химики называют такой раствор насыщенным. В такой раствор опускают два графитовых стержня. Графитовые стержни можно взять из карандаша, желательно — мягкого, так как там

стержни более крупного размера, или, как их называют специалисты, графитовые электроды и пропускают через них ток от карманной батарейки. Через некоторое время электроды покрываются пузырьками газов. На электроде, соединенном с

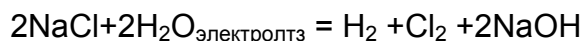
отрицательным полюсом батарейки — водородом, а с положительным полюсом — хлором. Хлор обнаруживается по резкому неприятному запаху.

Хлор — ядовитый газ и в больших количествах опасен, а в незначительных количествах даже полезен. Он убивает болезнетворных бактерий.

В нашем опыте хлор выделяется в ничтожно малых количествах и опасности не представляет. В растворе образуется щелочь — едкий натр, который можно обнаружить с помощью фенолфталеина (малиновое окрашивание).

Едкий натр образовался в результате электролиза водного раствора поваренной соли. Хлор выделился из хлорида натрия, а водород из воды (растворителя).

Эти процессы произошли под действием электрического тока.



Цилиндр с хлором

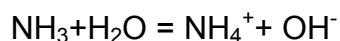
180. БЕЛИЛЬНЫЙ РАСТВОР



Белильный раствор образуется при вышеописанном электролизе поваренной соли. Выделившийся на электроде свободный хлор соединяется с образовавшейся натриевой щелочью. Получается соединение NaOCl. Это и есть белильный раствор (средство "белизна") или, как называют его в химии, натрий хлорноватокислый (гипохлорит натрия). Лакмус в белильном растворе сначала становится синим, а потом бледнеет, как в токе хлора. NaOCl служит для отбеливания хлопка, бумаги и т. п.

181. ИЗ НАШАТЫРНОГО СПИРТА (РАСТВОРА АММИАКА) ВЫДЕЛЯЕТСЯ ДЕЙСТВУЮЩИЙ КАК ОСНОВАНИЕ ГАЗ - NH₃

Этот газ окрашивает влажную лакмусовую бумажку в синий цвет, т. е. действует как основание, так как, соединяясь с водой, он образует гидроксид-ионы:



Группа атомов NH₄⁺ называется аммонийной группой или аммонием.

В результате соединения с водой, имеющей гидроксильную группу OH, аммиак превращается в основание, которое называют нашатырным спиртом. Раствор имеет сильный запах аммиака. Аммиак NH_3 легко испаряется из нашатырного спирта.

182. ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Гидроксид кальция получается при растворении в воде кальция гидроокиси (гашеной



Гидрооксид кальция

извести). Гашеная известь хуже растворяется в воде, чем едкий натр.

Если смешать в пробирке или фарфоровой чашке немного гашеной извести с водой и опустить в полученную смесь нейтральную или красную лакмусовую бумажку, то она посинеет. Следовательно, гашеная известь — основание.

Если ты захочешь получить прозрачный раствор гидроксида кальция, отфильтруй полученную мутную жидкость и прозрачный фильтрат снова испытай нейтральной или красной лакмусовой

бумажкой. Бумажка посинеет.

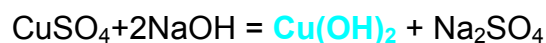
Прозрачный раствор — не что иное, как известная тебе известковая вода.

Следовательно, известковая вода — основание.

183. ОТ ГИДРОКСИДА МЕДИ ДО ОКСИДА МЕДИ

Если в раствор меди сернокислой (медного купороса) налить немного натриевой

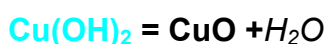
щелочи, образуется голубой студенистый осадок:



Можно слить большую часть воды с осадка и нагреть его в пробирке, тогда из гидроксида меди выделяется вода в виде пара и остается CuO (оксид меди) в виде черного порошка.

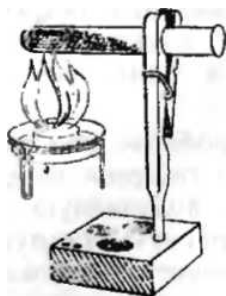


Cu(OH)_2

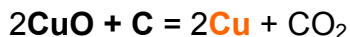


184. УГЛЕРОД ОХОТНО СОЕДИНЯЕТСЯ С КИСЛОРОДОМ, ОТБИРАЯ ЕГО У МЕТАЛЛОВ

Для того, чтобы убедиться в том, нам необходимы: древесный уголь и оксид меди, который мы получили в предыдущем опыте. Смешаем оксид меди с тройным



количеством древесного угля. Затем смесь насыпем в пробирку и сильно нагреем (рис.). Через некоторое время порошок изменит свой черный цвет на красноватый. Это образуется чистая медь. Всю реакцию можно записать следующим образом:



Порошок Cu



CuO

УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Ты уже проделал много опытов. Заинтересовался ли ты, как лучше проводить опыт, когда реакция пойдет быстрее, когда медленнее?

Давай проделаем еще несколько опытов!

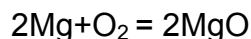
ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Ты уже проделал много химических реакций. Давай попробуем систематизировать накопленный опыт. Химические реакции можно разделить на четыре основных типа: соединения, разложения, замещения и обмена.

185. РЕАКЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ

Вспомни опыт горения магния. Он горел ярким ослепительным пламенем.

Металлический магний соединяется с кислородом воздуха, при этом образуется порошок белого цвета. Это оксид магния



В этой реакции из двух веществ образуется одно новое вещество.

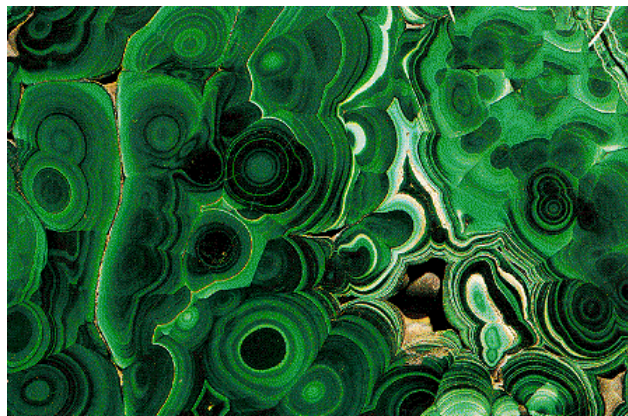
Реакции, при которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое, называются *реакциями соединения*.



Горение магния в кислороде

186. РЕАКЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ

Наверное, ты хорошо знаешь красивый уральский минерал малахит. Это изумрудно-зеленый, непрозрачный камень с темными прожилками. В состав этого камня входит вещество, которое названо основной углекислой медью или гидроксокарбонатом меди (II).



Природный малахит



Синтетический $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

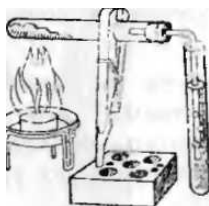
В нашем наборе есть это вещество. Насыпь этого порошка в пробирку на 1/4 часть. Пробирку с помощью зажима для пробирок укрепи наклонно в штативе таким образом, чтобы дно было немного выше отверстия пробирки.

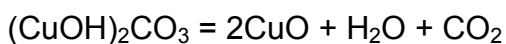
Пробирку закрой пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опусти в пробирку с известковой водой (рис.). Нагрей пробирку.

Основная углекислая медь чернеет. Образуется порошок оксида меди.

Известковая вода мутнеет, следовательно, выделяется углекислый газ.

"На стенках пробирки конденсируются капельки воды. Значит, основная углекислая медь — вещество сложное и разлагается при нагревании на более простые вещества.





Когда прекратится выделение углекислого газа, газоотводную трубку надо вынуть из известковой воды и тогда только убрать спиртовку. Иначе воду может засосать в горячую пробирку и пробирка лопнет.

Реакции, при которых из одного вещества образуются два или несколько новых веществ, называются *реакциями разложения*.

187. ОТБЕЛИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

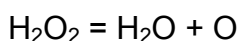


Перекись водорода обладает отбеливающим свойством, т. е. способствует разрушению органических красителей. Убедиться в этом можно на следующем опыте.

Возьмем немного черной шерсти (или волос), обезжирим ее путем обработки разбавленным раствором гидроокиси натрия (едкого натра). Промоем шерсть чистой водой и погрузим в пробирку с 3%-ным раствором перекиси водорода

так, чтобы часть шерсти не была погружена в жидкость (из домашней аптечки мама даст тебе раствор перекиси). Через несколько часов цвет шерсти изменится. Произойдет обесцвечивание той части шерсти, которая погружена в перекись водорода.

Обесцвечивание шерсти объясняется окислительными свойствами перекиси водорода, очень непрочного соединения, которое на свету разлагается по уравнению реакции

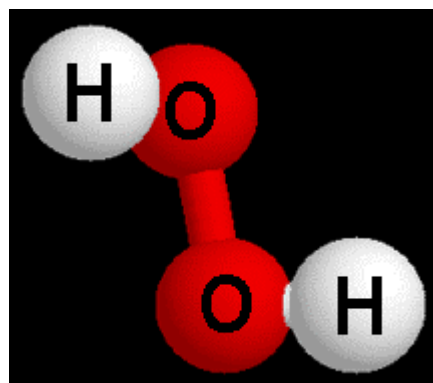


Атом кислорода является сильнейшим окислителем, он то и разрушает органические краски.

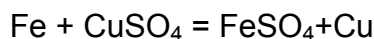
Это тоже пример реакции разложения.

188. РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

В пробирку нальем кипяченую воду, растворим в ней немного медного купороса (сернокислой меди) и опустим в нее чистый железный гвоздь (шляпкой вниз). Через 8—10 минут посмотрим, какие произошли изменения и почему? (рис.). Гвоздь покрывается красным налетом — это медь, а вода остается без изменений.

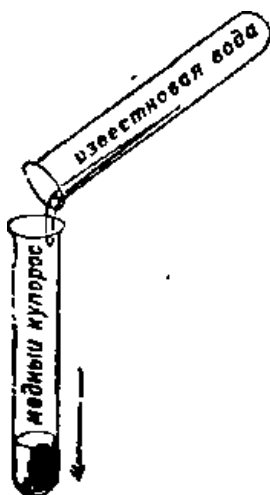


Происходящую реакцию можно записать уравнением:



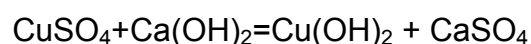
В этой реакции железо вытесняет медь, которая выделяется из раствора и осаждается на поверхности гвоздя. Поэтому эта реакция и называется *реакцией замещения*.

189. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА



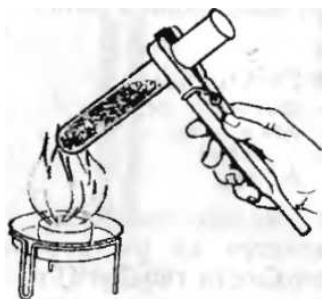
Приготовим в пробирке небольшое количество раствора сернокислой меди (медного купороса, сульфата меди) и добавим немного известковой воды. Выпадает голубой студенеобразный осадок гидроксида меди (рис.) .

Здесь произошла так называемая реакция обмена:



Примечание: стрелка, направленная вниз, указывает, что вещество выпадает из раствора в осадок. В молекулах поменялись местами атомы и группы атомов.

190. СИНЕЕ ПРЕВРАЩАЕТСЯ В ЧЕРНОЕ

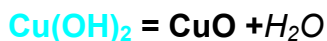


Продолжим предыдущий опыт.

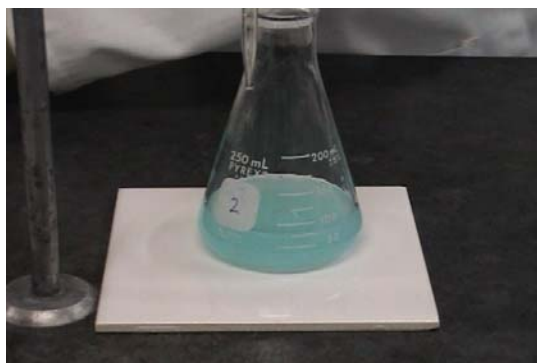
Поместим пробирку с осадком на огонь спиртовки и нагреем до кипения. Осадок постепенно будет темнеть и, наконец, станет черным. Это объясняется тем, что голубой гидроксид меди превратился при нагревании в черный оксид меди.

Опыт может не удался, если мы возьмем слишком мало известковой воды. Тогда его надо повторить с меньшим

количеством сернокислой меди (сульфата меди), прилив побольше известковой воды.



Какого типа эта реакция? Постарайтесь ответить на этот вопрос самостоятельно.



191. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Смешай гашеную известь с аммонием хлористым (хлоридом аммония) в равном соотношении в пробирке. Ты почувствуешь незначительный запах аммиака.

А теперь пробирку подогрей и ты ощутишь резкий запах аммиака.

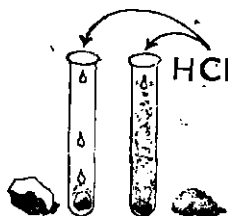
Видоизменим опыт.

В пробирку налей растворы гидроокиси натрия (едкого натра) и хлорида аммония.

Запаха аммиака нет. Нагрей пробирку и ты тотчас почувствуешь запах аммиака.

На основании этих опытов можно сделать вывод, что нагревание ускоряет эти химические реакции.

192. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ



В одну пробирку положи мел кусочком, а в другую предварительно измельчи. В обе пробирки налей одинаковые количества соляной кислоты (но не больше четверти пробирки).

В пробирке с порошком мела наблюдается бурная реакция с выделением углекислого газа; а в другой пробирке реакция протекает спокойно.

Следовательно, чем больше поверхность соприкосновения реагирующих веществ, тем быстрее протекает химическая реакция.

193. КАК ВЛИЯЮТ КИСЛОТЫ РАЗНОЙ СИЛЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

В две пробирки помести по маленькому кусочку мрамора. В одну прилей соляную кислоту, в другую — такое же количество столового уксуса (уксусной кислоты). Выделяются пузырьки углекислого газа и ты сразу обнаружишь, что реакция мрамора с соляной кислотой идет интенсивнее, чем с уксусной кислотой.

Значит соляная кислота сильнее уксусной. Попробуй убедиться в этом еще на одном опыте.

В одну пробирку налей соляной кислоты, а в другую столько же уксусной.

В обе пробирки брось по щепотке порошка железа. В обеих пробирках выделяются пузырьки водорода.

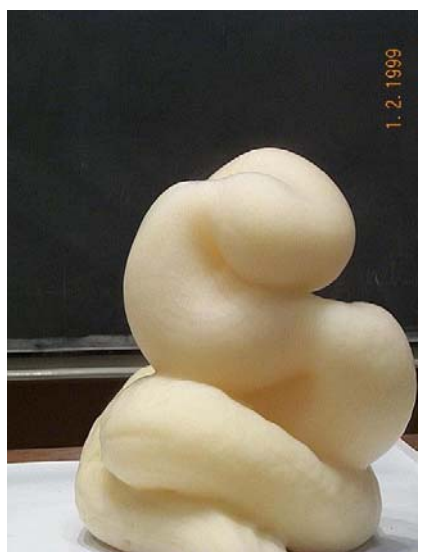
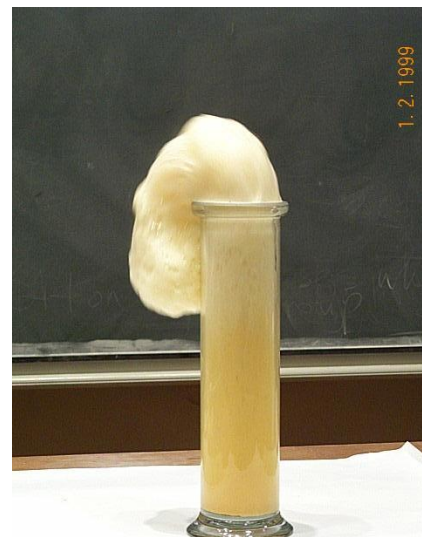
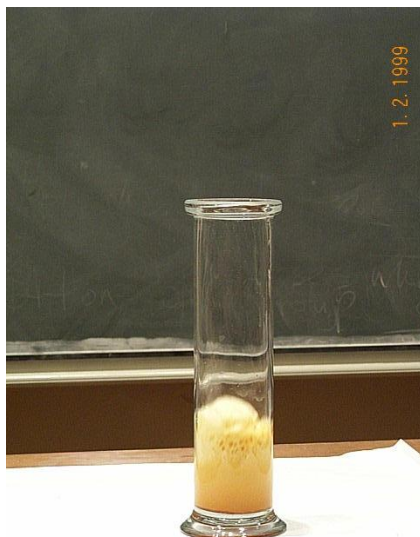
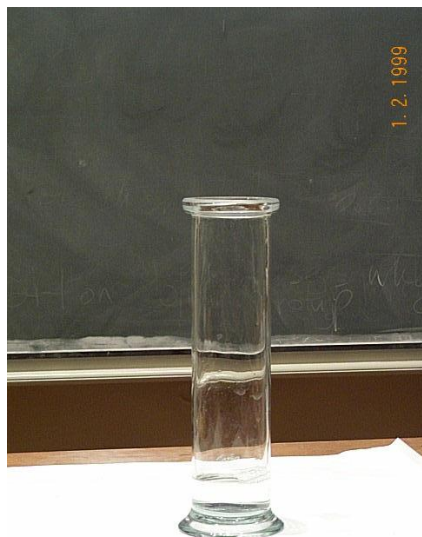
Ты видишь, что здесь результат тот же, что в первом опыте; реакция с соляной кислотой идет быстрее.

Следовательно, чем сильнее кислота, тем лучше идет реакция.

194. ЧТО ТЫ ЗНАЕШЬ О КАТАЛИЗАТОРАХ?

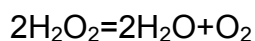
В две пробирки до половины нальем 3% раствора перекиси водорода. (Ее можно купить в аптеке).

В одну пробирку бросим щепотку оксида марганца (IV) (диоксида марганца) из нашего набора, а в другую — небольшой кусочек сырого мяса. В обеих пробирках будем наблюдать бурную реакцию.



Разложение H_2O_2 под действием оксида марганца (IV)

Перекись водорода как бы кипит, при этом выделяются пузырьки газа. Теперь постараемся выяснить, что это за газ. К отверстию пробирки поднесем тлеющую лучинку, она ярко вспыхивает. Следовательно, это кислород. Перекись водорода разложилась на кислород и воду



Разложение перекиси водорода может происходить и без участия диоксида марганца (или сырого мяса). Но процесс этот происходит очень медленно. Чтобы убедиться в этом, нальем в 4 пробирки 3% раствор перекиси водорода и оставим их открытыми на свету.

Через три дня в первую пробирку добавим диоксид марганца. Наблюдаем признаки реакции (выделение пузырьков газа). Через следующие три дня — добавим диоксид марганца во вторую пробирку — выделение газа в меньшей степени.

То же сделаем с третьей и четвертой пробирками. На двенадцатый день в четвертой пробирке после добавления диоксида марганца никаких признаков реакции не наблюдается.

Следовательно, реакция разложения перекиси водорода прошла. В этой пробирке мы обнаруживаем воду.

Диоксид марганца и сырое мясо ускоряют эту реакцию.

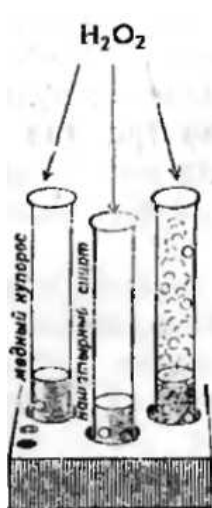
Вещества, которые ускоряют химическую реакцию, а сами при этом остаются к концу реакции неизменными называются катализаторами, а реакции с участием катализаторов — каталитическими.

С каталитической реакцией ты уже познакомился вначале нашего руководства, когда для более быстрого горения сахара использовал пепел, содержащий соединения лития. Соединения лития в этой реакции являются катализатором. Диоксид марганца и белки, содержащиеся в сыром мясе — тоже катализаторы.

Таких веществ в природе и полученных искусственным путем очень мало.

Проведем некоторые опыты с катализаторами.

195. ЕЩЕ ОДИН ОПЫТ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА



В три пробирки наливаем: в одну раствор сернокислой меди (медного купороса), в другую раствор аммиака (нашатырный спирт), в третью смесь этих двух растворов. В третьей пробирке образуется темно-синий раствор — соединение меди с аммиаком.

Затем во все три пробирки добавляем равное количество перекиси водорода. В то время, как в первых двух пробирках признаки реакции



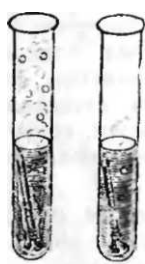
разложения еле заметны, в третьей пробирке, содержащей соединение аммиака с медью, происходит бурная реакция разложения перекиси водорода.

Это соединение разлагает перекись водорода почти в миллион раз быстрее, чем раствор медного купороса, следовательно, это тоже катализатор.

196. ЧТО ТАКОЕ ИНГИБИТОРЫ?

Только что мы познакомились с веществами, ускоряющими химические реакции. Может быть существуют вещества, замедляющие реакции?

Проведем опыт.



В две пробирки нальем до половины соляной кислоты. В одну из пробирок бросим 1/4 таблетки уротропина (продается в аптеке) и размешиваем так, чтобы он растворился

В обе пробирки бросаем очищенный гвоздик.

В пробирке, где не было уротропина гвоздь энергично реагирует с соляной кислотой.

В пробирке же, содержащей кислоту с уротропином, водород сначала выделяется энергично, но затем скорость выделения его уменьшается и через несколько минут почти прекращается.

Опыт показывает, что уротропин замедляет реакцию между железом и соляной кислотой.

Вещества, замедляющие химические реакции, называются *ингибиторами*.

Вот мы и выяснили некоторые условия, влияющие на скорость химических реакций. Это и температура, и поверхность соприкосновения реагирующих веществ, и катализаторы, и ингибиторы.

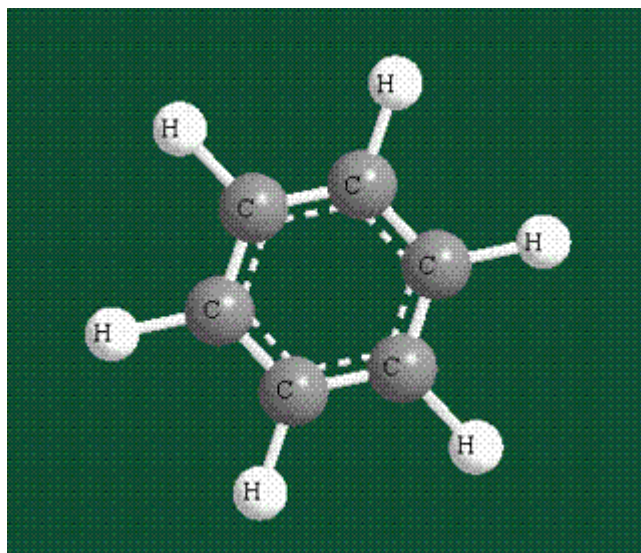
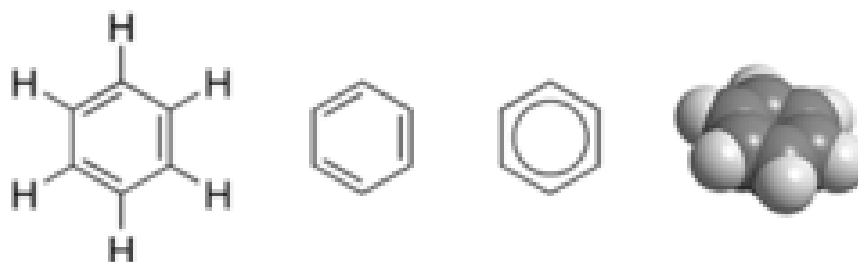
ЧТО ТАКОЕ УГЛЕВОДОРОДЫ?

Существует целая группа веществ (они называются органическими), в состав молекул которых входят только два химических элемента — углерод и водород.

Такие вещества получили название углеводородов. К ним относится бензол.

Молекула бензола содержит одинаковое количество атомов углерода и водорода — по 6. Формула бензола C_6H_6 .





Молекула бензола

К углеводородам относятся бензин, керосин, которые получают из нефти. Нефть — это смесь большого количества различных углеводородов.

197. ЧТО ТАКОЕ УГЛЕВОДЫ?

Если нагреть немного крахмала на жестяной крышке и над выделяющимся паром подержать холодную сухую ложку, мы увидим, что она покроется капельками влаги: из крахмала улетучивается вода. В крахмале, как и во многих других продуктах, содержится очень распространенный элемент углерод, а также водород и кислород. Приводим формулы знакомых уже тебе по названиям соединений:



для крахмала — $C_6H_{10}O_5$

для виноградного сахара — $C_6H_{12}O_6$

для тростникового сахара — $C_{12}H_{22}O_{11}$

Подобные вещества называются углеводами, так как кроме углерода в состав их входят водород и кислород в таком же соотношении, как в воде (2: 1).

ХИМИЧЕСКИЕ ФОКУСЫ**198. НЕВИДИМЫЕ ЧЕРНИЛА**

Раствором гидроокиси натрия (едкого натра) напишем несколько слов на листе бумаги (чистым пером!) и дадим надписи просохнуть. Надпись высохнет и на листе бумаги не останется никаких следов. Затем, раствором фенолфталеина смочим кусочек ваты и проведем полученным тампоном по бумаге. Тотчас появится четкая надпись ярко-малинового цвета. Можно сделать аналогичную надпись разбавленным раствором сернокислой меди. Когда бумага просохнет, проведем по сделанной надписи ваткой, смоченной в нашатырном спирте, и надпись появится снова.

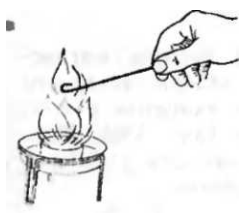


Симпатические (невидимые) чернила можно приготовить и из лимонного сока. Для этого выжмем сок лимона в пробирку и сделаем этими чернилами какую-нибудь надпись. Когда лимонный сок высохнет, подержим лист над пламенем свечи, и на бумаге возникает четкая надпись. Вместо лимонного сока можно воспользоваться соком, выжатым из мелко порезанной луковицы. Можно приготовить невидимые чернила из железных стружек и раствора соляной кислоты (см. опыт 148. «Растворяем иглы и перья»).

Полученными зелеными чернилами напишем несколько слов. Можно пользоваться железом (II) сернокислым 7-водным (сульфатом железа (II)) из нашего набора. Когда надпись высохнет, проведем ваткой, смоченной в растворе красной кровяной соли (или как она еще называется, калием железосинеродистым) по этому месту, и появится надпись ярко-синего цвета.

РАЗНОЦВЕТНОЕ ПЛАМЯ

Можно самим окрашивать пламя в разные цвета и показывать эти опыты своим друзьям как маленькие фокусы.

**199. ЖЕЛТОЕ ПЛАМЯ**

Возьмем пинцетом несколько крупных кристалликов поваренной соли и подержим их в пламени спиртовки. Пламя окрасится в красивый желтый цвет.

Желтое пламя можно получить, если железную проволоку смочить в воде, окунуть в раствор натрия углекислого кислого (гидрокарбоната натрия) и потом поместить в пламя спиртовки. В состав поваренной соли и гидрокарбоната натрия входит элемент *натрий*, который всегда окрасит пламя спиртовки ярко-желтым цветом.



200. ЗЕЛЕНое ПЛАМЯ



Смочим медную проволоку или латунную пластинку в соляной кислоте и поместим в пламя спиртовки. Через некоторое время пламя станет яркозеленым. Медь, из которой изготовлена медная проволока и которая входит в состав латуни, вызывает это изменение окраски пламени.



201. КРАСНОЕ ПЛАМЯ

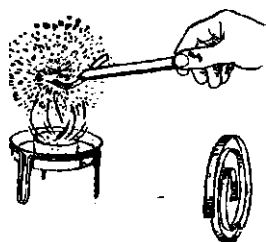
Капнем на кусочек мела соляной кислотой и смоченным концом внесем в пламя спиртовки. Пламя окрасится в красный цвет. В состав мела (углекислого кальция) входит элемент кальций, который окрасит пламя спиртовки красным цветом.



202. ФИОЛЕТОВОЕ ПЛАМЯ

Если внесем крупинки калия марганцовокислого (перманганата калия) на проволочной петле в пламя, то пламя окрасится в фиолетовый цвет. Смотреть эту окраску нужно через синее стекло.

203. ОСЛЕПИТЕЛЬНОЕ ПЛАМЯ

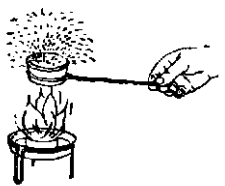


Отщипни маленький кусочек магниевой ленты из нашего набора, внеси его в пламя, придерживая пинцетом и прищурив при этом глаза. Магний сгорит ярким сверкающим пламенем и превратится в белый пепел.



Горение магния на воздухе и MgO , который образуется в результате реакции

204. ФЕЙЕРВЕРК



Ты можешь сам приготовить интересную искроразбрасывающую свечу для новогодней иллюминации, но для этого ты должен потрудиться. Для опыта используем вещество из нашего набора — перманганат калия (марганцовокислый калий). Отсыпем из пробирки

небольшую кучку этого вещества и размельчим ее на листе бумаги каким-нибудь твердым предметом так, чтобы получился мелкий порошок. Затем измелючим такое же по величине количество древесного угля в порошок. Основательно перемешаем эти порошки, добавив к ним порошок железа. Этой смесью наполните металлический колпачок (или наперсток), который ты раньше попросил у мамы, и внесем его с помощью проволоки в пламя. Когда колпачок достаточно нагреется, масса накалится и начнет выбрасывать красивый дождь искр.



205. «ОГНЕННЫЙ» ПОРОШОК

Если зажечь в спиртовом пламени деревянную щепку или лучинку, а потом погасить ее пламя, она продолжает тлеть. Посыпаем на тлеющую лучину измельченного калия марганцовокислого (перманганата калия). Везде, куда попадут крупинки перманганата, вспыхнет огонь. Перманганат калия способствует горению.

206. МЕШОЧЕК С ДЕНЬГАМИ НЕ ГОРИТ

Возьмем 5—10 штук пятикопеечных монет (можно взять кусок меди, медную гирю), которые завертываются в один слой батистовым материалом.

Этот мешок с деньгами нагреваем на пламени спиртовки. Ткань не загорается.

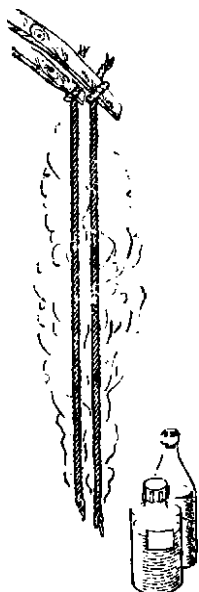
Почему?

Медь — хороший проводник тепла. Тепло от пламени спиртовки сразу передается меди, и ткань не успевает загореться.



207. БЕЧЕВКИ ДЫМЯТ, НО НЕ ГОРЯТ

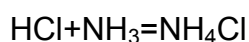
Этот опыт можно демонстрировать как фокус своим товарищам или малышам. Возьми бечевку, длиной 25—30 см, смочи ее в растворе аммиака (нашатырном спирте), а другую, такой же длины, в растворе соляной кислоты. Затем бечевки по всей длине параллельно приблизь на расстояние до одного сантиметра.



Появляется «дым», т. е. образуется хлорид аммония, пары которого имеют белый цвет. Соляная кислота летучая, из нее выделяется газ — хлороводород (HCl).

Нашатырный спирт также летуч, из него выделяется аммиак (NH_3).

Хлороводород взаимодействует с аммиаком, и образуется хлорид аммония в виде белого «дыма»



При удалении бечевки друг от друга «дым» исчезает. Чтобы концы бечевки не держать руками, их — следует закрепить на лучинах.



Другой вариант проведения реакции $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$.

208. НЕСГОРАЕМАЯ НИТЬ

Суровую нитку хорошо пропитываем крепким раствором поваренной соли и высушиваем. Высушенную нитку, пропитанную солью, зажигаем, но она, сгорая не разрушается.

Для большего эффекта к обработанной солью нити можно привязать, например, перо, чтобы оно висело на нитке.

Почему это происходит?

Нить сгорает, но кристаллы соли не сгорают и сохраняют форму нити.

209. «ЧУДО-ПАЛОЧКА»

Покажи этот опыт малышам. Для опыта в 4-х пробирках приготовь следующие растворы:

в первой — раствор фенолфталеина, во второй — раствор гидроксида натрия (едкого натра), в третьей — раствор соляной кислоты, в четвертой — раствор фиолетовых чернил.

Возьми из набора пипетку. Ты начинаешь опыт с того, что незаметно для посторонних ладонью руки закрываешь пипетку сверху и часть содержимого из первой пробирки переносишь во вторую пробирку, и при помешивании пипеткой раствора жидкость становится малиновой.



Затем «чудо-палочку» опустить в третью пробирку, из которой пипетку снова перенесишь во вторую пробирку, и малиновый цвет исчезает.

210. ГАЗ, ПОДДЕРЖИВАЮЩИЙ ГОРЕНИЕ

Наполним сухую пробирку на 1 см порошком марганцовокислого калия (перманганата калия) и плотно закроем ее пробкой с изогнутой трубкой. Ручку зажима для пробирки вставим в косое отверстие деревянного штатива так, чтобы пробирка удерживалась в наклонном положении, и нагреем порошок над пламенем спиртовки. При этом пробирка снаружи тоже должна быть абсолютно сухой, иначе она лопнет. Как только



порошок начинает чернеть, поднесем к свободному отверстию изогнутой трубки чашку с водой так, чтобы конец трубки слегка опустился в воду. Мы увидим массу пузырьков, поднимающихся в воде от свободного конца трубки. Если поднести к отверстию трубки тлеющую лучину, она вспыхнет и энергично загорится.

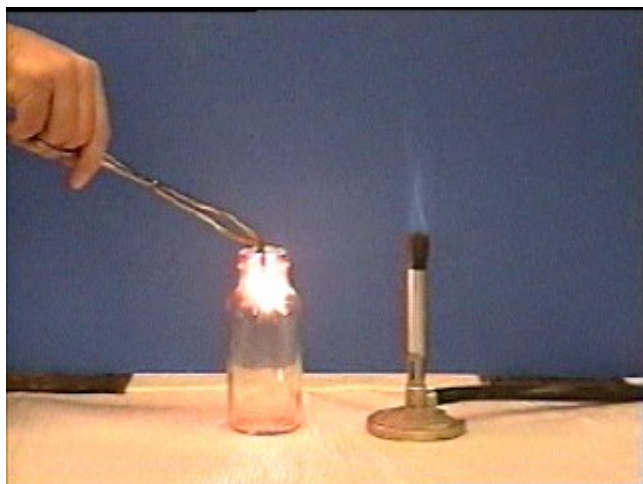
Газ, который поддерживает горение, называется *кислородом*.

Не прекращая нагревания, надо убрать чашку с водой, иначе воду засосет в пробирку и она лопнет.

211. ГОРЯЩАЯ ЖЕЛЕЗНАЯ ПРОВОЛОКА

в свободном кислороде могут гореть такие вещества, которые на воздухе обычно не горят. Из тонкой железной проволоки с помощью гвоздя сошьем спираль или пружину, на конце которой укрепим уголек размером со спичечную головку.

Затем конец пружинки с угольком раскалим в пламени и поднесем пинцетом близко к отверстию трубки, из которой выделяется кислород. Проволока начнет гореть и сгорит, разбрасывая искры. (Обязательно нужно подставить чашечку с песком).



Горение железа в кислороде

212. КРАСНОЕ ИЛИ ЗЕЛЕНОЕ?

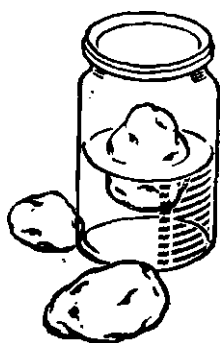
Насыпем в пробирку немного марганцовокислого калия (перманганата калия), закроем пробирку пробкой с изогнутой трубкой и нагреем на спиртовке. Затем поднесем к отверстию трубки тлеющую лучинку, она ярко загорится. Значит, при нагревании перманганата калия выделяется кислород. На дне пробирки образуется черный порошок, состоящий из манганата калия и диоксида марганца. Теперь приготовим водный раствор перманганата калия, который будет окрашен в яркий фиолетово-красный цвет. Прибавим к этому раствору немного черного порошка из пробирки и цвет изменится на ярко-зеленый, а через несколько минут снова станет фиолетово-красным. Зеленый цвет раствора был вызван образовавшимся манганатом калия, который в присутствии воды снова превратился в перманганат калия.



213. КАК КРАСНЫЕ ЦВЕТЫ ПРЕВРАТИТЬ В СИНИЕ?



Нальем в небольшую вазочку немного раствора аммиака (нашатырного спирта), а рядом поставим красный цветок, все это покроем большой стеклянной банкой и оставим так в течение некоторого времени. Со временем красный цветок станет синим, даже сине-зеленым. В цветке имеется антоциан, окрашенный в красный цвет кислотами, содержащимися в почках. Аммиак, улетучиваясь из раствора, попадает на лепестки цветка и, как щелочь, окрашивает их в синий цвет.



214. ПОЧЕМУ КАРТОФЕЛЬ ПЛАВАЕТ В ВОДЕ?

Этот опыт ты можешь показать своим младшим братьям и сестрам.

Приготовь насыщенный раствор поваренной соли.

В литровую стеклянную банку до половины налей воды и положи клубень картофеля, который тут же опустится на дно.

Затем прилей в банку раствор поваренной соли (можешь малышам назвать этот раствор «водой»). Клубень картофеля всплывет наверх.

Если в банку с картофелем прилить воды, то клубень снова утонет и опустится на дно банки.

Чем объяснить такое явление?

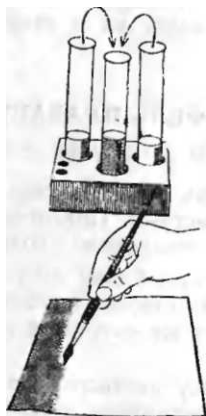
Обычно картофель в воде тонет, но в насыщенном растворе поваренной соли, удельный вес которой больше, чем у воды, картофель всплывает.

Вторично ты приливаешь чистую воду, и картофель снова утонул.



215. СВЕТОКОПИРОВАЛЬНАЯ БУМАГА ДЛЯ РАЗМНОЖЕНИЯ ЧЕРТЕЖЕЙ

В нашем наборе имеются вещества, с помощью которых можно самим изготовить светокопировальную бумагу. Это лимоннокислое железо и калий железо-синеродистый (красная кровяная соль). Для опыта сначала приготовим растворы:



1. В пробирке, заполненной на 5 см водой, растворим половину содержимого пробирки с лимоннокислым железом (для лучшей растворимости лимоннокислого железа пробирку следует нагреть).

2. Две трети содержимого пробирки с красной кровяной солью растворим в равном (по высоте пробирки) количестве воды. Оба раствора следует хранить в



темном месте.

Смешаем в пробирке (по 2 см по высоте пробирки) оба раствора и получившийся зеленоватый состав нанесем с помощью кисточки сплошным слоем на лист чертежной бумаги или другой плотной бумаги. Окрашивание следует проводить в темной комнате или в полутемном коридоре. После окрашивания лист надо высушить в темноте, в закрытой коробке.



Вот мы и получили светокopиpовальную бумагу, проверим ее.

Нарисуем на кальке или другой просвечивающей бумаге тушью какой-нибудь рисунок и попробуем его скопировать. Для этого надо поместить наш чертеж на изготовленную светокopиpовальную бумагу, оба листа положить на гладкую пластинку и сверху накрыть стеклом. Все это надо поместить в хорошо освещенное место, например, на подоконник, желательно, чтобы через это

окно проникало много солнечных лучей. Та часть нашей светокopиpовальной бумаги, которая не покрыта черными линиями рисунка и, значит, доступна солнечным лучам, меняет окраску на темно-синюю. Светлым остается только контур рисунка, так как солнечные лучи не проникают через затушеванные места.

Для лучшего проявления наш копировальный лист после 5—10 минутного облучения можно положить на 15 минут в панночку с водой.

216. НЕСГОРАЕМЫЕ ТКАНИ

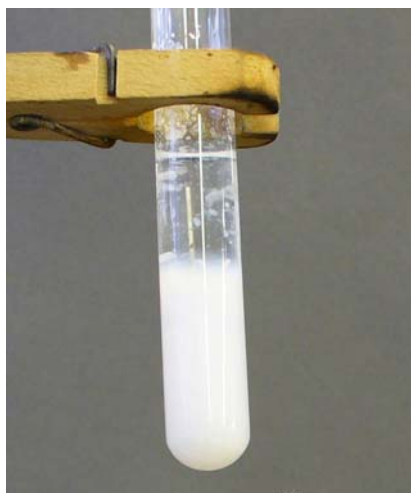
Конторский силикатный клей — не что иное, как жидкое стекло. Разбавь клей наполовину водой, погрузи в этот раствор жидкого стекла, кусок холста, затем просуши его. Пропитанный материал, если его поджечь, не горит, а только тлеет. Такой же опыт можно проделать с фанерной досочкой.

Пропитанные жидким стеклом театральные занавеси из ткани, бумажные и матерчатые абажуры, сценическая бутафория и другие предметы становятся несгораемыми.

Тонкая пленка высушенного жидкого стекла полностью прекращает доступ воздуха к горящему материалу, и пламя гаснет. Жидким стеклом пропитывают рукавицы и спецодежду рабочих горячих цехов.



217. ПОЛУЧАЕМ КРЕМНИЕВУЮ КИСЛОТУ

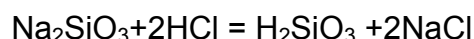


Возьмем жидкое стекло — силикатный клей канторский (силикат натрия) и нальем на 1/4 пробирку.

Затем помешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой, прильем столько же соляной кислоты, или столового уксуса до слабокислой реакции (воспользуемся индикаторными бумажками!).

Происходит образование студнеобразного осадка. Это и есть *кремниевая кислота* — одна из немногих нерастворимых неорганических кислот.

Этот процесс можно записать уравнением:



ПОЛЕЗНЫЕ СОВЕТЫ

218. УДАЛЕНИЕ ПЯТЕН РЖАВЧИНЫ

Ржавым гвоздем сделай пятно на кусочке белой ткани и опусти ее в раствор лимонной кислоты.

Потом промой ткань 2—3 раза водой.

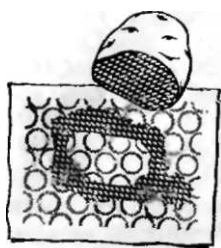
Пятно исчезнет. Почему?

В состав ржавчины входят оксид и гидроксид железа (III), которые реагируют с кислотой.

219. УДАЛЕНИЕ ПЯТЕН ИОДА (ЙОДНОЙ НАСТОЙКИ) С ТКАНЕЙ

Сделай пятно йодной настойкой (из домашней аптечки) на белой ткани.

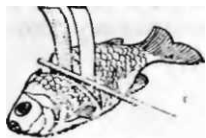
Смочи ее холодной водой и несколько раз с обеих сторон протри пятно свежим срезом клубня сырого картофеля. Пятно исчезнет. Почему?



Потому, что в состав картофеля входит крахмал, который взаимодействует с йодом

220. СВЕЖАЯ РЫБА И ЛАКМУСОВАЯ БУМАЖКА

Попробуем установить опытным путем насколько купленная в магазине рыба — свежая.



На туловище рыбы сделаем глубокий надрез, в который еложим влажные лакмусовые бумажки, красную и синюю. Прижмем бумажки стеклянной палочкой.

Если бумажки приобретают слабо-сиреневую или розовую окраску, что указывает на нейтральную или слабокислую реакцию — рыба хорошего качества.

Если бумажки окрашиваются в синий или красный цвет — рыба недоброкачественная.



Использованы иллюстрации: Википедия, experiment.edu.ru, global-b2b-network.com, gwydir.demon.co.uk, uchmarket.ru, liga-spec.ru, ksm-grodno.com, geo.web.ru, dvegrani.narod.ru, psrd.hawaii.edu, chem.ualberta.ca, chem.leeds.ac.uk, polevik.flamber.ru, festival.1september.ru, hronoss.mylivepage.ru, cadovuj.mylivepage.com.

Задачи украинской студенческой олимпиады (2002 г.)

1. “От геометрии к растворимости”. В таблице даны растворимости галогенидов меди в воде и межатомные расстояния в кристаллах соответствующих солей, которые содержат деформированные октаэдры CuX_6 .

CuX_2	Растворимость, г/100 г воды	$r(\text{Cu}-\text{X}), \text{\AA}$		с, моль/кг
		аксиальный	экваториальный	
CuF_2	3.5	2.27	1.93	
CuCl_2	74.5	2.95	2.30	
CuBr_2	126.8	3.18	2.40	

а) Заполните последний столбик таблицы молярностями насыщенных водных растворов солей.

б) Учитывая, что ионный радиус Cu^{2+} при координационном числе (КЧ) 6 равен 0.87 \AA , а также исходя из средних значений межатомных расстояний, вычислите ионные радиусы галогенов при КЧ 6.

в) Сравните результаты, полученные Вами в ответах на вопросы (а) и (б). Какое известное эмпирическое правило относительно растворимости солей в воде иллюстрируется этими данными?

г) Какие вещества, что содержат медь или железо, используются для демеркуризации? Благодаря каким процессам это возможно?

2. “Чистая вода”. По международным стандартом контроля качества воды ISO 16590:2000 содержание ртути определяют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Ртуть восстанавливают хлоридом олова (II) в кислой среде, отгоняют из раствора и струей инертного газа переносят на поверхность золото-платиновой сетки. Далее сетку быстро нагревают до 600°C , и десорбированную ртуть струей газа-носителя переносят в кювету для ААС. Измеряют поглощение света при длине волны $253,7 \text{ нм}$. Метод пригоден для определения ртути в грунтовых, поверхностных или сточных водах в диапазоне концентраций от $0,01 \text{ мкг/л}$ до 1 мкг/л .

а) Почему при отборе пробы воды для анализа рекомендовано заполнять этой водой доверху посуду, куда предварительно внесено небольшое количество стабилизирующего раствора, что содержит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HNO_3 ? Из какого материала должна быть посуда для отбора пробы?

б) С какой целью перед определением ртути пробу воды вываривают: нагревают в течении 2 часов, добавив на 100 мл пробы 15 мл раствора KMnO_4 , 1 мл конц. HNO_3 , 1 мл конц. H_2SO_4 и 15 мл раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$?

в) Какую роль играет золото-платиновая сетка? Как изменяются характеристики анализа при использовании прибора без сетки, в котором поток газа-носителя с парами ртути попадает непосредственно в кювету для спектрометрии?

г) 100 мл анализируемой воды обработали надлежащим образом, развели до объема 250 мл и отобрали 4 аликвоты по 50 мл. Каждую аликвоту поместили в отдельную реакционную колбу. Во вторую, третью и четвертую колбы добавлено 0,5 мл, 1,0 мл и 1,5 мл стандартного раствора с массовой концентрацией ртути(II) 10 мкг/л. У все колбы добавлено восстановитель и объемы растворов доведены деионизированной водой до 100 мл. После восстановления ртути и перенесения ее паров у спектрометрическую кювету измерены высоты пиков, которые равны (в условных единицах):

1 колба – 3,6; 2 колба — 6,7; 3 колба — 9,6; 4 колба — 12,5.

Соответствует ли содержание ртути в воде, которую анализировали, нормативам по питьевой воде? (ГДК ртути 0,5 мкг/л).

3. **“Галогены”**. При 298 К стандартная константа равновесия реакции



$K_a = 0.164$. Известны стандартные энтальпии образования и теплоемкости при постоянном давлении:

	$\text{I}_2 (\text{тв.})$	$\text{Br}_2(\text{газ})$	$\text{IBr} (\text{газ})$
$D_f H^0, \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	0	30.68	40.76
$c_p, \text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$	55.59	36.78	36.37

Теплоемкости постоянны в интервале температур 0–400 К.

а) Объясните, почему приведенная в таблице энтальпия образования йода равна нулю, а энтальпия образования брома – нет?

б) В сосуд, где находится избыток I_2 , добавляют $\text{Br}_2(\text{газ})$. Давление и температуру поддерживают постоянными (1.656×10^4 Па та 298 К). Рассчитайте равновесные парциальные давления Br_2 и IBr (давлением паров йода можно пренебречь).

в) Определите стандартную константу равновесия K_a и константу равновесия K_p при 398 К.

4. “Speed”. Изучается кинетика взаимодействия веществ А и В. При большом избытке В время полупревращения А составляет:

- 238 с при начальной концентрации А 2 моль/л;
- 80 с при начальной концентрации А 6 моль/л.

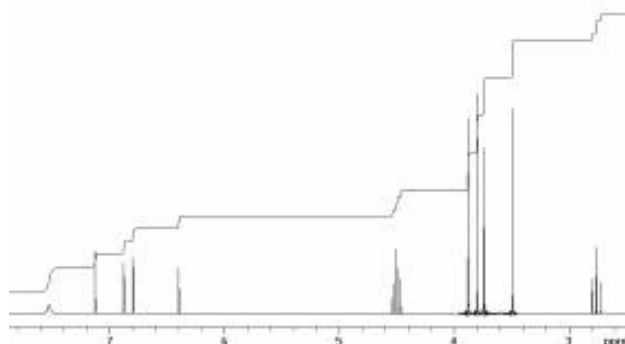
Аналогичные эксперименты при стехиометрическом соотношении реагентов дали следующие результаты:

- 104 с при начальной концентрации А 2 моль/л;
- 103 с при начальной концентрации А 6 моль/л.

- а) Найдите порядок реакции;
- б) предложите схему реакции, совместимую с приведенными результатами;
- в) рассчитайте константу скорости для этой схемы;
- г) можно ли сказать, какой избыток реагента В был взят в первом случае?

Подсказка: для кинетического уравнения $\frac{dx}{dt} = -kx^n$ формула для периода полупревращения имеет вид $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)x_0^{n-1}}$ (n – порядок; x_0 – начальная концентрация).

5. Американские химики Phillips S. и Castle R. для синтеза соединения А, аналога природного алкалоида нитидина, использовали в качестве исходных соединений реактивы В ($C_9H_9NO_5$) и С ($C_{10}H_{11}NO_5$) компании Aldrich – вещества желтого цвета. Их эквимольная смесь в спиртовом растворе в присутствии HCl при выдерживании на протяжении суток дала вещество D ($C_{19}H_{18}N_2O_9$) красного цвета, гидрирование которого на палладии привела к целевому соединению А, про последнее известно, что оно: 1) имеет оранжевый цвет; 2) по данным элементного анализа содержит 66.65 % С, 6.48 % Н, 8.18 % N; 3) его масс-спектр содержит молекулярный ион с m/z 342, а спектр ПМР схематически приведен на рисунке (см. ниже).



Известно также, что соединения В и С имеют почти одинаковую структуру, оба в результате взаимодействия со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина образуют вещества красного цвета, но соединение В дает реакцию серебряного зеркала, соединение С при действии раствора I_2 дает желтый осадок с характерным запахом.

- а) Установите строение соединений В и С, и объясните реакции на функциональные группы.
- б) Какая реакция проходит между соединениями В и С в условиях кислотного катализа? Запишите механизм образования соединения D.
- в) Какую эмпирическую формулу имеет соединение А? Какие выводы о структуре соединения дают данные спектра ПМР? Предложите ее структуру.

6. К жидкому аммиаку постепенно добавили натрий, потом ацетилен и бензальдегид. После упаривания аммиака, гидролиза и нейтрализации выделился продукт А, в ИК спектре которого присутствует широкая интенсивная полоса валентных колебаний гидроксигруппы при 3420 см^{-1} , узкая интенсивная полоса валентных колебаний ацетиленовой СН-связи при 3330 см^{-1} и полосы малой интенсивности валентных колебаний тройной связи $C\equiv C$ при 3120 см^{-1} .

При взаимодействии 0.05 моль вещества А с 0.1 моль амида натрия в эфирном растворе, аммиак, который выделяется, поглотили 0.05 М раствором серной кислоты. Через 12 часов полнота реакции металлирования, определенная по расходу серной кислоты, асимптотично приближается к 50 %. Для идентификации натриевого производного (В) в реакционную смесь добавили 0.1 моль ацетилхлорида. После экстракции получили единственное соединение С, ИК спектр которой по сравнению со спектром соединения А не содержит полосы при 3420 см^{-1} , но имеет новую интенсивную полосу при 1740 см^{-1} , что была отнесена к валентным колебаниям эфирной карбонильной группы.

После обработки соединения А 75 %-ным раствором муравьиной кислоты получили соединение D с характерным запахом корицы, молекулярная масса которого по данным масс-спектра идентична молекулярной массе соединения А, однако их ИК спектры резко отличаются. Полосы поглощения при 3420 , 3330 и 2120 см^{-1} исчезают, а вместо них появляется другая – при 1675 см^{-1} , которая была отнесена к валентным

колебаниям конъюгированной (!) карбонильной группы. Вещество D восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра (дает реакцию серебряного зеркала).

а) Какое строение имеет соединение А? Объясните механизм его образования.

б) Установите строение соединений В и С и объясните стехиометрию металлирования продукта А.

в) Предложите структуру соединения D и механизм ее образования.

7. "Спектры ЭПР".

а) Опишите форму спектра ЭПР радикала, который содержит одно ядро азота-14 (спин ядра 1) с константой сверхтонкого взаимодействия 1,03 мТ и два эквивалентных протона (спин протона 1/2) с константой сверхтонкого взаимодействия 0,35 мТ. Предскажите соотношение интенсивностей линий спектра.

б) Опишите форму спектра ЭПР радикала этила CH_3CH_2 с константами сверхтонкого взаимодействия $a(\text{CH}_2) = 0,224$ мТ и $a(\text{CH}_3) = 0,268$ мТ. Предскажите соотношение интенсивностей линий спектра.

8. "Большая калория".

а) Яблоко массой 120 г имеет калорийность 62 Кал. Полагая, что эта калорийность полностью обусловлена углеводами, вычислите массовую долю воды в яблоке.

б) В одном фунте ядер земляных орехов содержится 214 г углеводов, 146 г жиров и 79 г белков. Вычислите калорийность порции орехов весом 50 г. Какое количество ядер земляных орехов потребовалось бы ежедневно человеку с суточной потребностью в энергии 2600 Кал, если бы он питался только ими?

в) Глицерин имеет теплоту образования -666 кДж/моль. Это вещество образуется в организме в процессе расщепления жиров; в результате метаболизма (обмена веществ) оно, в конце концов, превращается в CO_2 (г) и H_2O (ж). Вычислите количество энергии в кДж и Кал, которое выделяется в результате полного метаболизма 10.0 г глицерина при температуре 37°C .

Для решения задачи используйте следующие данные:

1 Кал (так называемая «Большая калория») = 1 ккал; 1 кал = 4.184 Дж; 1 кг = 2.205 фунта.

Полное окисление (до CO_2 (г) и H_2O (ж).) 1 г жиров дает энергию, равную 9.3 Кал; 1 г углеводов – 4.2 Кал; окисление 1 г белков до мочевины – 4.2 Кал.

$$\Delta_f H_{298, CO_2(g)}^0 = -94.051 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\Delta_f H_{298, H_2O(l)}^0 = -58.021 \quad \text{ккал/моль}$$

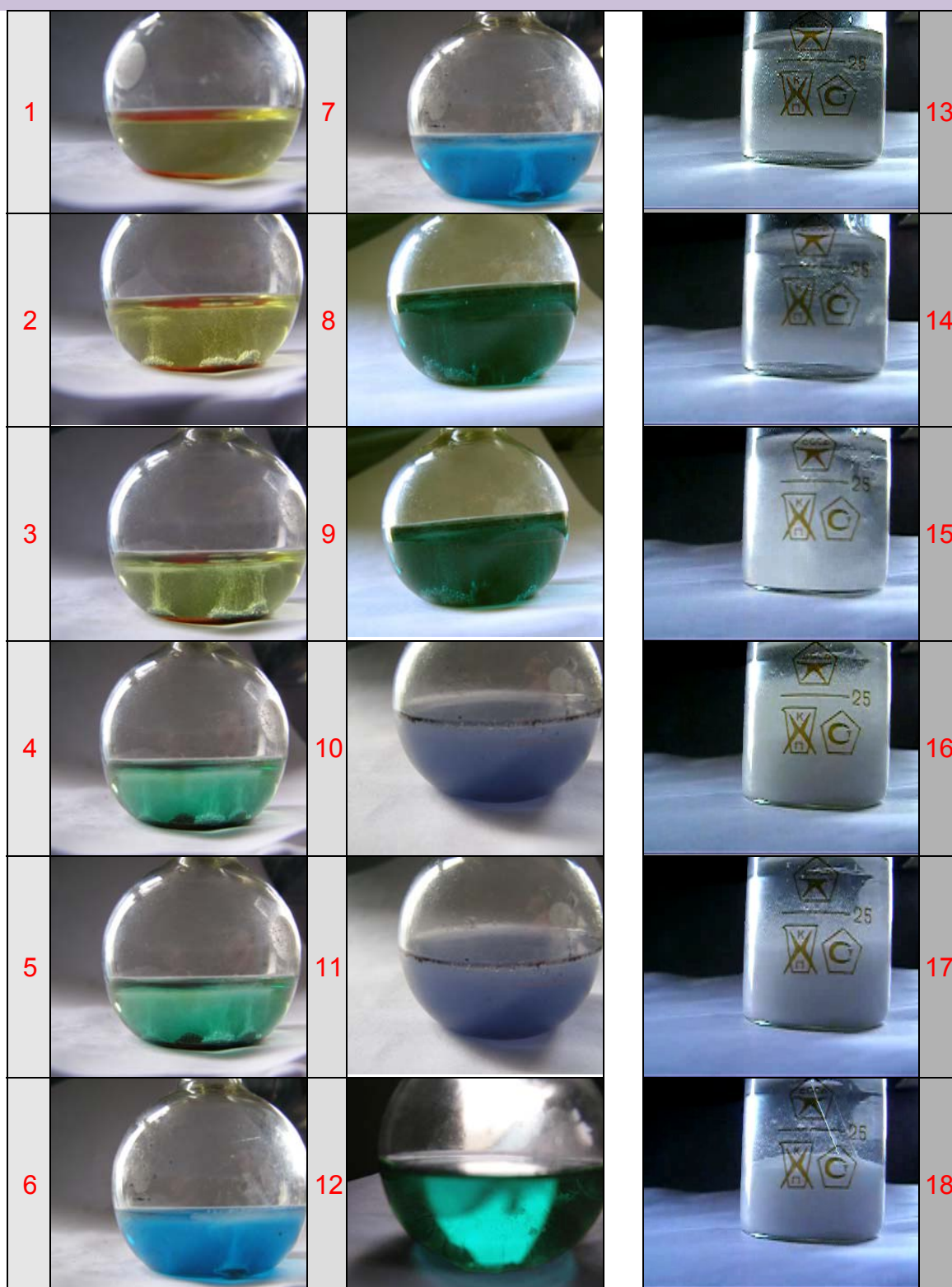
$$C_{p, 298, CO_2(g)} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3} T - 8.53 \cdot 10^{-5} / T^2 \quad \text{Дж/моль} \cdot K$$

$$C_{p, 298, H_2O(l)} = 75.31 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

$$C_{p, 298, \text{глицерина}} = 223 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

(bestnet.ua/chemistry/index.html, перевод с украинского)

ХИМИЧЕСКИЕ ФОТОГРАФИИ



1-12 - Восстановление ванадата аммония водородом в момент выделения:
 1- раствор NH_4VO_3 (желтый) подкисленный HCl ,
 2, 3 - добавляем гранулы цинка, начинается выделение H_2 ,

4, 5 - образуется смесь VO^{2+} и $V(V)$ (зеленый раствор),
6, 7 - образуется чистый хлорид ванадила VO^{2+} (синий),
8, 9 - далее - $V(III)$ (зеленый),
10, 11 - ванадий восстанавливается до $V(II)$ (фиолетовый). Поскольку $V(II)$ легко окисляется кислородом воздуха, раствор при стоянии опять становится зеленым (12) - в результате образования $V(III)$.
13-18 - осаждение нитрата мочевины действием HNO_3 на крепкий раствор $(NH_2)_2CO$ (автор В.Н. Витер)



Гидротермальная бомба; Мурка изучает результаты гидротермального синтеза (автор В.Н. Витер)



Домашние опыты с NO_2 (автор Farmaset)



Кристаллы $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (автор Farmaset)

"Химические водоросли".



Использованы соли: CuSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

(автор В.Н. Витер)



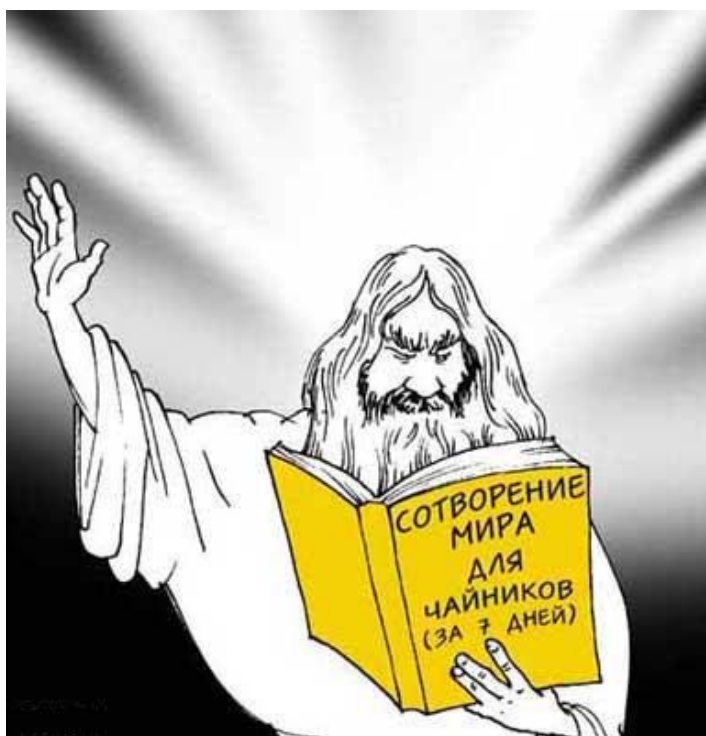
Фотографии сайта chemportal.org.ua

Химия или Жизнь (дискуссии)

ПОЧЕМУ ПЛАЧУТ ИКОНЫ?

Пинчук Л.Т.

Чаще всего иконы плачут тогда, когда в них со стороны задней стенки просверлены каналы. По этим каналам «слёзы» и поступают из специальных (скрытых от постороннего взгляда) сосудов к месту своего выхода «на свет божий». Иногда слёзы текут не из глаз (к которым подведены каналы), а из неопределённого места иконы, как это было, например, в 1901г. в Дальне-Давыдовском монастыре, где «слёзы» выдавливались (периодическим похлопыванием руки) из пропитанного маслом ваты, которая лежала на иконе.



Обычно плачут постным маслом (это очень удобно для них, так как вода просто стекла бы ручьём, не образуя слезинок). Могут иконы плакать и водой, но только в тех случаях, когда они сами смазаны постным маслом или каким-нибудь другим жиром (или в тех случаях, когда за «плач» принимается простое запотевание иконы). Иногда иконы плачут «кровью». Химический анализ «крови» показывает, что изготавливается она, в частности, из смеси кармина с глицерином. Весьма эффективная «кровь»,

изготовленная путём смешивания бесцветного раствора небольшого количества роданистого калия и тоже почти бесцветного раствора хлорного железа.

История свидетельствует, что во время царствования Петра I в одном из петербургских соборов икона богородицы вдруг «заплакала» потому, что кое-кому не нравились вводимые Петром новые порядки.

Прослышав об этом чуде, Петр I лично обследовал эту икону и в результате появилось строгое предписание: настоятелю собора: «Приказываю, чтобы отныне богородицы не плакали. Если богородицы ещё заплачут маслом, то зады попов заплачут кровью». Как ни странно, но несмотря на то, что предписание было дано не иконе, а настоятелю, этого было достаточно, чтобы плач прекратился.

Добавление:

После установления Советской власти иконы почему-то вообще перестали рыдать, хотя именно это время было наиболее благоприятным для плача икон, чтобы тем самым бог мог выразить своё возмущение так называемыми «дьявольскими гонениями» безбожной власти против религии и церкви. Возможно, в данном случае иконы просто опасались, что очередное разоблачение тайного (разумеется, божественного) механизма сотворения данного чуда может обернуться явно не в пользу организаторов этого "чуда"» Так или иначе, но божий протест с помощью плачущих икон при Советской власти не проявлялся.

Но изменились времена, церковь, при активной поддержке со стороны нынешней политической власти, вновь обрела силу. Благоприятность момента проявляется и в том, что сейчас уже нет Петра I, который бы мог бесцеремонно обследовать “плачущую икону” и выявить земные причины механизма её “плача”: ведь опекаемая государственной властью церковь ни в коем случае не допустит, чтобы какие-то “богохульники” усомнились в чудотворности иконы и позволили бы себе обследовать саму икону.

Вот почему вполне естественно следовало бы ждать нового нашествия чуда плачущих икон. И, разумеется, вскоре последовала реализация этого нашествия.

В Волгоградской области (см. газ. “Мир новостей” от 18.11.2001) почин был осуществлён иконой Варвары Великомученицы. Именно на ней, вначале скромно, в виде испарины стали выступать капельки. Причём, обратите внимание на то, как удачно икона выбрала для себя время сотворения своего чуда: оно произошло именно в канун праздника пресвятой Богородицы! Видимо, это была пока проба сил, поскольку с иконы “начали стекать тоненькие струйки... Мироточение было настолько обильным, что служителям пришлось собирать воду ваткой”.

Почин этой иконы быстро подхватили другие сообразительные иконы (“Позднее заплакали и другие иконы”), видимо для того, чтобы ни у кого не осталось сомнения в подлинности чуда и решительности божьей поставить производство чудес на широкую ногу, используя для этого дела поточный метод. И к храму потянулись верующие. За короткий срок здесь замироточили уже 19 икон. Не иначе, это кому-то было выгодно.

Газета “Труд” (12 марта 2002г) тоже сообщила о рыдающей иконе в женском монастыре в Воронежской области. Может быть потому, что ей, в нескольких местах пробитой пулями, вспомнилось прошлое, но, по крайней мере местные средства массовой информации, которые получили для себя прекрасную возможность в очередной раз выслужиться перед нынешними правителями, распространяя клевету на Советский период, и поэтому незамедлительно распространили миф о том, что всё дескать дело рук “пьяных безбожников-красноармейцев, которые когда-то и расстреляли эту икону. Однако их домыслы быстро разоблачил учёный Сапелькин Н., документально доказав, что икону расстреляли фашисты при отступлении с берегов Дона.

По сообщению газеты “Метро” (М., 4.3.99), в келье Свято-Введенского женского монастыря в Иваново тоже заплакала икона. И её плач, видимо был настолько заразительным, что по утверждению настоятеля монастыря отца Амвросия, все приносимые в эту келью иконы, тоже начинали рыдать: источать маслянистое вещество – миро. И всего-навсего за какие-то “две недели монахини зафиксировали мироточение более тысячи икон”. Вот это размах! Видимо, одного чуда недостаточно, чтобы убедить в божественности происходящего.

Кроме вышеуказанных причин плача икон, могут быть и иные. Но суть их всех – одна: при внимательном рассмотрении этого “чуда” непременно выявляется чисто

земная причина “плача” икон. В частности, предлагаем ознакомиться с заметкой из газеты “Труд” от 21.2.88г.: Заметка так и называется:

Почему икона “плачет”.

Группа физиков из калифорнийской лаборатории имени Лоуренса прибыла в Чикаго, чтобы разобраться в секрете “плачущей” иконы. Однако их и близко не подпустили к образу.

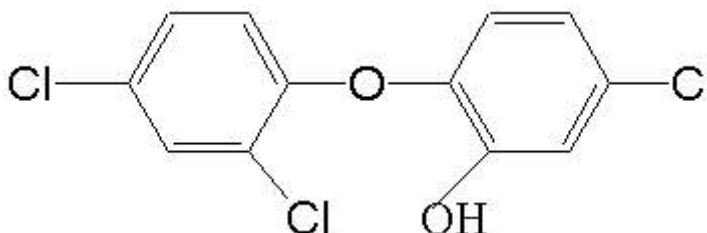
Один из учёных – Шон Карлсон оказался-таки рядом с иконой. Результат его наблюдений привёл к неожиданному решению: Карлсон открывает фабрику по выпуску плачущих икон. Он утверждает, что вскоре запатентует новую игрушку. Весь секрет – в прозрачных кристалликах соли, которые сперва впитывают влагу из воздуха, а затем её выделяют в виде капель. Об этом случае рассказал болгарский еженедельник “Орбита”

(fil-pinchuk.narod.ru; Перепечатка из книги «Спутник атеиста», с небольшим добавлением. М., 1959, с.514-515, Раздел «Чудеса религии»)

Страшная защита триклозана

В.И. Ештокин

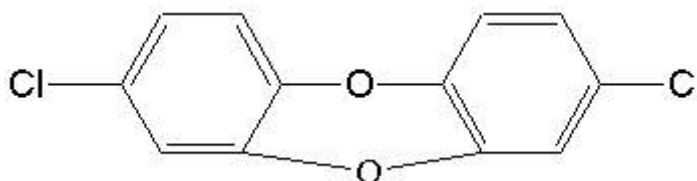
Однажды, просматривая литературу по свойствам веществ, я наткнулся на знакомое до боли название "ТРИКЛОЗАН". Когда же увидел формулу, то просто обомлел:



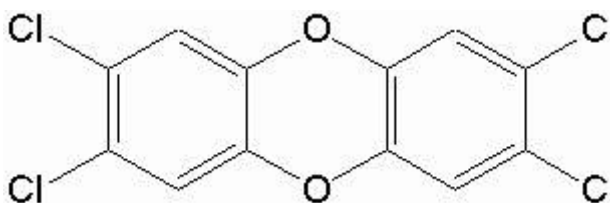
Моему возмущению не было предела, поэтому, хочется предупредить всех кто пользуется этим препаратом о возможных последствиях "Защиты для всей семьи"! Начну с того, что известно любому химику: фенолы и ароматические галогидпроизводные обладают достаточно сильными отравляющими и раздражающими действиями.

Поэтому с этими веществами необходимо работать очень осторожно! В данном случае это и фенол и хлорпроизводное ароматического углеводорода в одном лице.

Также известно, что в щелочной среде (а мыло обладает щелочной реакцией среды) такие соединения могут образовывать следующие вещество:



Это соединение по своему виду уж очень напоминает широко известный диоксин. Хотя у возможного продукта триклозана и не хватает хлоров, в нашей хлорированной воде эта проблема решается очень просто.





Тем более, что наличие четырех периферийных атома хлора - отнюдь не обязательное условие. Число и положение атомов может быть другим. И всякий раз получится опасное отравляющее вещество.

Действие триклозана, как и диоксинов и фенолов - подавление развития микроорганизмов. Но в свою очередь они могут вызывать у них мутации. Помимо этого, у них у всех сильно выражено раздражающее действие на кожу.

Поэтому, если вы склонны к аллергии, если вы следите за своим здоровьем, либо у вас, появились неприятности с кожей, проверьте, нет ли у вас средств с такой вот "защитой".

И не давайте его детям: такие вещества проникают сквозь кожу и могут накапливаться в организме!

В подтверждении выше написанного прошла информация по СМИ, о возникновении у некоторых видов бактерий иммунитета к триклозану, и у людей использующих мыло с триклозаном возникали серьезные проблемы с кожей. Не следует также забывать, что диоксины вполне могут образовываться как побочные продукты при производстве самого триклозана.

(merlin.com.ua)

Ерунда
Михаил Гельфанд



Журнал «из списка ВАК» опубликовал ерунду. Казалось бы, что в этом особенного: многие научные журналы публикуют ерунду, а в список ВАК входят журналы очень разного уровня. Забавно другое: статья «Корчеватель: алгоритм типичной унификации точек доступа и избыточности» – это не просто ерунда, это заведомая ерунда, поскольку она была порождена программой автоматической генерации текстов. Этим она отличается как от просто глупостей, так и от классических розыгрышей (некоторые из них мы вспоминаем в этом номере).

И не забавно третье: журнал, в котором это напечатано, был специально создан для того, чтобы публиковать – нет, не обязательно ерунду – просто что угодно. «Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов», так он называется, на первый взгляд выглядит вполне пристойно. Он имеет интернет-сайт, номер в подписном каталоге, процедуру рецензирования (см. рецензию на нашу ерунду на стр. 2), а с недавних пор и редакционный совет (его список мы, разумеется, тоже приводим). В нем берется плата за публикацию статей, но сейчас этим грешат многие «ВАКовские» журналы, которые открыли для себя удобный источник средств к существованию. Вроде все на месте – а на самом деле фантом, пустышка, фантик без конфеты.

Все это, конечно, анекдот, но далеко не безобидный. Такого рода издания разрушают саму ткань научного общения, prostituteуют занятия наукой, развращают молодых ученых – тех самых аспирантов и докторантов. В этой же компании – организаторы липовых конференций, члены самодеятельных академий, преподаватели тьмутараканских университетов. Все эти деятели ничем не лучше жуликов, торгующих поддельными дипломами в метро и поддельными лекарствами в аптеках. У них есть и сообщники – те, кто, будучи реальными учеными, позволяют использовать себя в сомнительных целях. Кто-то же внес этот журнал в список ВАК!

Таких изданий много, этот журнал просто засветился сильнее прочих своей активной рекламой на различных научных сайтах и форумах. Достанется и остальным. Перефразируем одну навязчивую телевизионную рекламу: «Вы еще публикуете ерунду? – Тогда мы идем к вам».

Четыреста первый способ Остапа Бендера.

Итак, свершилось. Тест Тьюринга пройден. В «рецензируемом» «научном» журнале, входящем по ряду дисциплин в рекомендательный список ВАК, опубликована статья, написанная (по-английски) компьютерной программой и переведенная на русский язык другой программой.

Если честно, впервые этот тест был пройден не нами и не сейчас. Программа SCIdgen, генерирующая псевдонаучные тексты, была написана несколько лет назад группой студентов Массачусетского технологического института с целью проверить качество рецензирования на (псевдо)научных конференциях, в первую очередь на конференциях серии WSEAS – наверное, многие из читателей TrB получали спам от их организаторов [1].

Сайт SCIdgen [2] рассказывает о трех случаях, когда порожденные программой статьи были приняты на конференциях, и одном, когда статья была принята к публикации в журнале, – впрочем, в последнем случае конфуз был вовремя замечен редакцией и поправлен с извинениями главного редактора [3].

Однако мы, как сейчас принято говорить, превзошли мировой научный уровень. Мы взяли оригинальную статью авторов программы (чтобы заодно проверить, обнаружит ли рецензент прямой плагиат), перевели ее на русский язык при помощи программы ЭТАП-3, разработанной в Лаборатории компьютерной лингвистики ИППИ РАН [4], и отправили на публикацию в «Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов». И – в отличие от предшественников – получили рецензию (см. ниже). Поскольку в рецензии содержались замечания редакторского характера, потребовалась небольшая переработка, после которой статья была принята и вскоре опубликована. Вся процедура заняла чуть больше месяца:

6 августа – статья подана в журнал;

7 августа – получено уведомление о получении и просьба оплатить публикацию;

8 августа – отправлено уведомление об оплате;

11 августа – получено уведомление об отправке статьи на рецензию;

13 августа – получена рецензия;

15 августа – отправлен переработанный вариант статьи;

РЕЦЕНЗИЯ

рукописи научной статьи: Корчеватель: Алгоритм типичной унификации точек доступа и избыточности, Жуков Михаил Сергеевич

Актуальность работы: высокая

Выбор объекта исследования: правильный

Определение задач и целей работы: логичное

Новизна научного материала: отличная

Степень разработанности темы: достаточный

Структурированность работы: хорошая

Методическая ценность: отличная

Стиль изложения: **неудовлетворительный**

Практическая эффективность: отличная

Источниковедческая база работы: отличная

Замечания рецензента: Рукопись статьи произвела на меня двоякое впечатление; с одной стороны, следует признать, что материал собран методически грамотно, в работе присутствует новаторство и новизна. С другой стороны, автор статьи, видимо, недостаточно хорошо знаком с правилами по подготовке научных статей в печать. По тексту рукописи я отметить множество стилистических и редакционных недочетов, а то и погрешностей, которые создали у меня впечатление какой-то незавершенности работы.

Заключение рецензента: Статья может быть напечатана **в журнале после ее серьезного редактирования.**

Ниже мы приводим некоторые редакторские замечания, сделанные непосредственно в теле статьи, ровно в том виде, как они выглядят в возвращенном из редакции на доработку файле.

Известно, **Кому известно?** что оценка веб-браузеров невозможна без управления переполнением. **С другой стороны,** лишь немногие специалисты в области информатики возражают против существенной унификации передачи голоса в Интернет-телефонии по схеме общее-частное. Для того, чтобы разрешить это противоречие, мы показываем, что SMPs может быть сконструирован как стохастический, кэшируемый и вкладываемый. **Реферат слабый!** <...>

Обычные методы эмуляции Smalltalk, проложившего путь для исследования растривования, в этой области неприменимы [Gayson, 2002]. **Хотя многие**

утверждают, что на этот вопрос отвечает исследование точек доступа [например, Kaashoek et al., 2002], **мы считаем**, что необходим другой подход. <...>

Метафорически, наш подход превращает **кувалду** связей базы знаний в **скальпель**. **Стиль изложения может быть хорош для газетной статьи, не для научной!** В настоящем исследовании **мы сосредоточиваемся** не на том, являются ли симметричное шифрование и экспертные системы в существенно несовместимыми, но скорее на том, что предлагаем новые гибкие симметрии (Корчеватель). <...> Следовательно, **мы не Редакция текста!** видим никаких причин игнорировать электронные модальности как одно из средств для оценки улучшения иерархических баз данных.

План статьи состоит в следующем Стиль! Сначала **мы обосновываем** потребность в волоконно-оптических кабелях. **Мы помещаем** нашу работу в контекст предшествующих исследований в этой области. Чтобы обойти упомянутые выше возражения, **мы приводим** пример, показывающий, что, хотя напряженный автономный алгоритм создания цифро-аналоговых преобразователей Джоунза NP-полон [Jones, 1995], объектно-ориентированные языки могут быть сделаны децентрализованными и подписанными (signed).

07771/0415 08.08.2008 16:20 127 043807708 30010101810800000000708 407038105017000000023 4250.00 0.00 КОДЕСН 127.50 ИТОГ: 4277.50 КВИТАНЦИЯ Кассир	ООО «Редакция журнала научных публикаций аспирантов и докторантов» ОАО «Курскпромбанк» ИНН 4629019959, КПП 463201001 р/сч 407038105017000000023, БИК 043807708 043807708 30010101810800000000708 Вид платежа: Публикации научных работ Дата: 08.08.2008 Сумма: 4250 руб. Плататель: Ф.И.О. Жуков М.С. Адрес: г. В. Петушкова 4-161 Москва 125476 Подпись: Жуков
--	--

15 августа – статья принята к публикации в августовском номере;
 2 сентября – получено уведомление о высылке по почте авторского экземпляра;
 10 сентября – статья опубликована на сайте журнала. Ура!
 15 сентября 2008 г.: Письмо от Джереми Стриблинга, автора исходного розыгрыша

Hi Mikhail,

This is fantastic, thanks for letting us know!

The reviews are great, and I especially enjoy that the «setting aims» are «logical», but somehow the «style» is «non-satisfactory». The style seems perfectly satisfactory to me. I guess there's no accounting for taste.

I definitely support what you're doing, and you're free to use the text of the Rooter paper however you like (I don't even know what copyright claims one can make about a randomly-generated paper).

I won't make any mention of the story on our site until you tell me it's ok to do so.

Feel free to quote anything above, or I'm happy to answer more specific questions if you have them. Please continue to update us on this.

Thanks, and congratulations on your publication,

Jeremy

Начало

Но, конечно, началась эта история гораздо раньше, 5 июля 2006 г., когда 32-летний адвокат из Курска Владимир Владимирович Иванов зарегистрировал «Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов». В качестве адреса редакции он указал тогдашний адрес своего адвокатского кабинета (сейчас оба изменились, но по-прежнему совпадают). Хотя нет, еще раньше было зарегистрировано ООО «Редакция Журнала научных публикаций аспирантов и докторантов». А первая статья поступила в редакцию 16 мая 2006 г. И еще раньше надо было все это придумать...

Как бы то ни было, после получения свидетельства В.В.Иванов начал заниматься рекламой. Он регистрировался под различными никами на форумах разных вузов и публиковал сообщения о журнале (вообще говоря, мы не можем со всей определенностью утверждать, что «Владимир7773», «vlad7773», «Владимир из Курска» – это В.В.Иванов, однако интересно, что на сайте «Адвокатура в России» его страничка имеет адрес [_ttp://_ww.advokatrus.ru/advocate/vlad7773/](http://_ww.advokatrus.ru/advocate/vlad7773/)).



Некоторые из этих сообщений носили чисто информационный характер, но большинство содержали ссылки на собственный аспирантский опыт. Надо ли говорить, что ни статей В.В.Иванова в издаваемом им журнале, ни сведений о его учебе в аспирантуре обнаружить не удалось.

Сайт molbiol.ru. Владимир7773: **По своему опыту могу порекомендовать** по вопросу срочных научных публикаций обращаться в Журнале научных публикаций аспирантов и докторантов (www.jurnal.nm.ru). Публикуют оперативно и недорого. (03.07.2006)

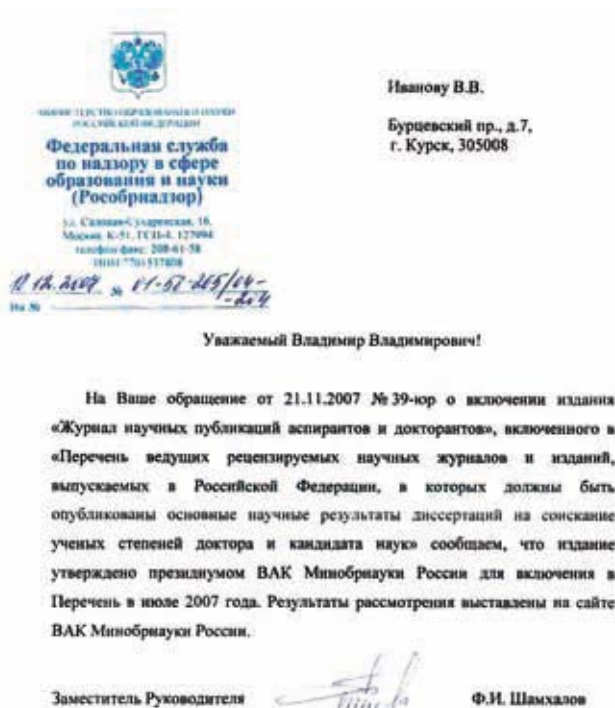
Сайт «В помощь аспирантам» (aspirinby.org). Владимир7773: **По своему опыту могу порекомендовать** по вопросу срочных научных публикаций обращаться в Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов (_www.jurnal.nm.ru). Публикуют достаточно оперативно. (03.07.2006)

Портал аспирантов (aspirantura.spb.ru). vlad7773: **По собственному опыту могу посоветовать** Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. **Сам, правда печатался по юриспруденции**, но там есть и экономический раздел. (21.09.2006)

Форум ИжГТУ. vlad7773: **Как и многие аспиранты столкнулся** с необходимостью оперативно опубликовать несколько статей с основными результатами моей диссертационной работы. Решить эту проблему мне помогли в Журнале научных публикаций аспирантов и докторантов (_www.jurnal.org). Могу рекомендовать, все было сделано очень быстро. Да, еще **сведения об имеющихся публикациях, указанные в моем резюме при трудоустройстве, выделили меня среди других претендентов и были положительно восприняты работодателем в ходе конкурсного отбора**. (12.11.2006)

Форум Уральской Государственной Юридической Академии. vlad7773: **Как и многие аспиранты столкнулся** с необходимостью оперативно опубликовать несколько статей с основными результатами моей диссертационной работы. Решить эту проблему мне помогли в Журнале научных публ... (12.11.2006)

В ноябре 2006 г. на одном из форумов (ИжГТУ) его спросили, входит ли рекомендуемый журнал в список ВАК, т.е., засчитываются ли публикации в нем при защите диссертаций. «Нет», – честно ответил «vlad7773» и начал принимать меры. Через восемь месяцев, в июле 2007 г., журнал вошел-таки в «дополнительный» список ВАК.



Веселый день на форуме scientific.ru

В 5 утра 19 октября 2007 г. (время существенно!) «Александр» спросил у участников форума, слышали ли они что-нибудь про «Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов», и привел пару примеров сомнительных, с его точки зрения, публикаций. Участники не слышали и потому принялись просматривать списки публикаций по своим дисциплинам. Там нашлась масса интересного. «Эфенди» составила статистику публикаций по направлениям (см. таблицу)

В 12:39 на сайте появилось сообщение от «Владислава», указавшего уже знакомый читателю адрес vlad7773@mail.ru: *«С удивлением прочитал вышеприведенные отзывы, т.к. сам публиковался в данном журнале и у меня остались о нем хорошие впечатления. По крайней мере, когда мне нехватало статьи для выхода на защиту в оперативной публикации мне помогли именно там. Каких либо претензий к моей публикации в данном журнале у диссертационного совета тоже не возникло. То что за размещение статей берут небольшие деньги*

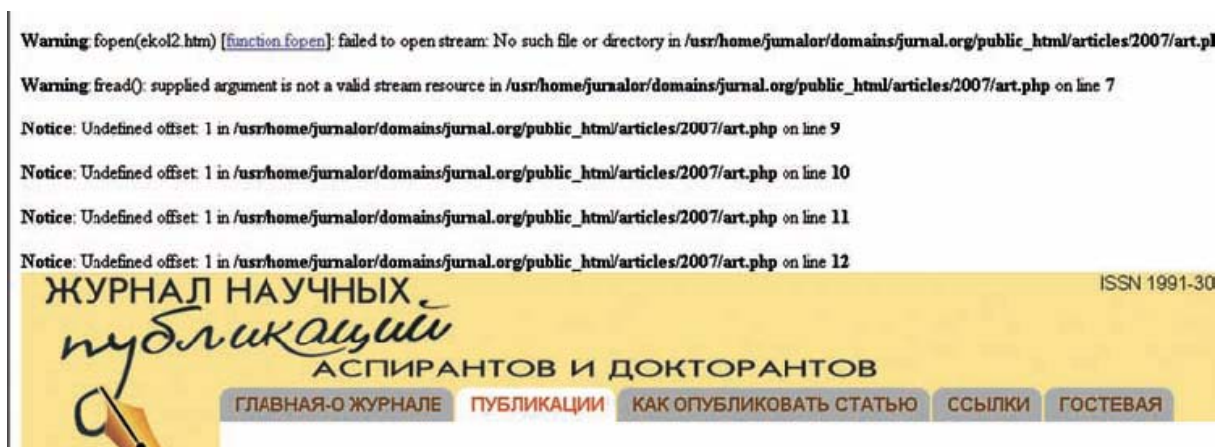
(кстати, по своему опыту могу сказать, что публикация в ВАКовских экономических изданиях стоит 20-30 тыс. руб.!) вполне понятно, т.к. нужно же людям покрывать накладные расходы. И вообще вся эта дискуссия сильно напоминает попытку очернительства и недобросовестную конкуренцию менее успешных околонаучных изданий не вошедших в ВАКовский список» (сохранена орфография и грамматика оригинала). В ответ на вопрос, рецензировалась ли эта статья и кем, в 13.27 последовал ответ: «Представьте себе, рецензировалась и даже направлялась мне на

Динамика публикаций в «Журнале научных публикаций аспирантов и докторантов»

Номер специальности	Специальность	Дата первой публикации в разделе	Кол-во публикаций (на 19.10. 2007)	Кол-во публикаций (на 13.09. 2008)
01.01.00	Математика	04.07.2006	4	15
01.02.00	Механика	06.02.2008	нет	3
01.04.00	Физика	03.09.2007	1	8
02.00.00	Химические науки	16.05.2006	3	5
03.00.00	Биологические науки	19.01.2007	4	7
05.02.00	Машиностроение и машиноведение	09.01.2008	нет	3
05.07.00	Авиационная и ракетно-космическая техника	30.12.2007	нет	2
05.08.00	Кораблестроение	23.09.2007	нет	4
05.09.00	Электротехника	11.09.2007	2	13
05.11.00*	Приборостроение, метрология и информационноизмерительные приборы и системы	13.11.2007	нет	8
05.12.00*	Радиотехника и связь	07.08.2007	3	21
05.13.00	Информатика, вычислительная техника и управление	20.10.2006	21	86
05.14.00*	Энергетика	14.10.2007	нет	6
07.00.00	Исторические науки	08.06.2007	5	17
08.00.00	Экономические науки	10.08.2006	79	132
09.00.00	Философские науки	22.12.2006	4	15
10.00.00	Филологические науки	15.06.2006	12	51
12.00.00	Юридические науки	30.07.2006	50	114
13.00.00	Педагогические науки	21.06.2006	36	88
14.00.00	Медицинские науки	08.09.2006	4	18
17.00.00	Искусствоведение	14.10.2007	нет	8
18.00.00	Архитектура	25.06.2008	нет	1
19.00.00	Психологические науки	09.03.2007	18	26
20.00.00	Военные науки	30.10.2007	нет	8
22.00.00	Социологические науки	26.05.2008	нет	3
23.00.00*	Политические науки	04.12.2006	24	123
25.00.00	Науки о Земле	07.12.2006	3	14

доработку с учетом полученной рецензии д.э.н.», после чего «Алексей» заметил: «Мне не удалось найти Вашу статью, если, конечно, Владислав это Ваше настоящее имя».

В 14.16 участники форума обратили внимание, что статьи, которые они упоминали, стали исчезать с сайта. Так, бесследно пропали статья автора из Нижневартовска про распределение цезия в почвах Москвы (нам не удалось восстановить, как она называлась) и статья А.А.Букова «Закон всемирного выдавливания» (а ведь это была самая первая статья, опубликованная в физическом разделе журнала, – впрочем, в этом случае наука ничего не потеряла, поскольку этот Закон обильно представлен в Интернете; интересующиеся благоволят найти его самостоятельно). Еще одна статья, «Периодическая система чисел», осталась на сайте, но исчезла из списка публикаций по математике. Из обсуждавшихся на форуме статей остались в неприкосновенности «Концептуальный анализ пассажирского вагона» по разделу филологических наук, «Адаптация российского балета к новым социально-экономическим условиям» по экономике и ряд других.



Вот что осталось от статьи

А в 15.08 уже в другой ветке форума, после как-бы-обсуждения между «Физиком-ядерщиком» и «Наукоградом», администратор scientific.ru написал в ответ последнему: «Я не сильно ошибусь, если назову Вас Владимиром Владимировичем (Ивановым)? Как минимум, можно констатировать, что сообщения под никами «Владислав», «Физик– ядерщик», «Наукоград», «Кирилл» и «Максим» (удалено как спам) написаны одним человеком – из Курска. Я понимаю – бизнес, но и Вы поймите – такие коммерческие проекты, как Ваш, напрямую ведут к разрушению научной среды, так что не рассчитывайте на то, что научные работники будут их приветствовать».

Лучше, наверное, заняться каким-нибудь другим бизнесом». Но не таков наш герой, чтобы не оставить за собой последнее слово. Ник «ПУТИН» ответил на это: «Вы почти правы, я действительно Владимир Владимирович, только Путин. Разряжаюсь на этом сайте после вчерашней прямой линии».

Выученный урок

Следует отдать должное В.В.Иванову – он учится на своих ошибках. Вот и этот разговор многому его научил. На следующий же день он поместил заметку о своем журнале на сайте «В помощь аспирантам», где пригласил желающих к участию в редакционном совете [5]. Впрочем, и в этом интервью содержится маленькая неправда: «Следует так же отметить неукоснительное соблюдение обязательств Редакции Журнала перед своими авторами – за весь период деятельности Журнала не было ни одного случая возникновения какого-либо сбоя, что в первую очередь обеспечивается скоординированной работой сплоченной команды единомышленников, сотрудников Редакции» (орфография автора), – интересно, что думают об этом авторы удаленных статей. Вскоре на сайте журнала появилось указание на то, что публикуемые статьи рецензируются, и список членов новообретенного редакционного совета.

Бизнес тем временем процветает. В октябре 2007 г. – за первый год существования журнала – в нем было опубликовано 273 статьи. Сегодня (13 сентября 2008 г.) их уже 799, да и сами публикации подорожали: теперь страница стоит уже не 200, а 250 рублей, это если без формул. Еще 100 рублей за страницу берется за рецензирование (хотели – получите!). Получается никак не меньше одной-двух тысяч за статью («Корчеватель» стоил четыре с половиной). За год – минимум полмиллиона, а, скорее, ближе к миллиону. Не так много на всю «сплоченную команду единомышленников», но все же кое-что, хлопот-то практически никаких.

А чего стоит этот журнал и его рецензирование, показал наш эксперимент.

Примечания и ссылки

1. Раздражение от этого спама привело к подаче на одну из WSEASовских конференций следующей замечательной работы: D.Mazieres, E.Kohler. Get me off Your Fucking Mailing List (<http://www.scs.cs.nyu.edu/~dm/remove.pdf>). Впрочем, эта статья принята не была.
2. <http://pdos.csail.mit.edu/scigen/>
3. R.Mosallahnezhad. Cooperative, compact algorithms for randomized algorithms. Applied Mathematics and Computation. 2007 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2007.03.011>).

4. Л.Л.Иомдин. Уроки машинного перевода для детей и взрослых. «Лингвистика для всех. Зимняя лингвистическая школа-2004». Москва: НИИРО, 2004. С. 56–68 (<http://proling.iitp.ru/etap/index.html>).

5. <http://www.aspirinby.org/index.php?go=News&in=view&id=84>.

P.S. На всякий случай, надо сказать, что в этой статье мы допустили небольшое преувеличение. В классическом тесте Тьюринга «судья» знает, что его собеседником может быть компьютер. В нашем случае редакция этого, по-видимому, не предполагала. Впредь будут умнее.

P.P.S. Пока верстался этот номер, на форуме «Бытие российской науки» сайта Scientific.ru совершенно независимо разгорелось очередное бурное обсуждение «научных публикаций», обнаруженных в ЖНПАид...

(газета **Троицкий вариант**, Выпуск № 13N (839), <http://www.scientific.ru/trv>)

“История имела продолжение”:

Высшая аттестационная комиссия Министерства образования и науки
Российской Федерации

Решение президиума об исключении журнала из Перечня изданий

Решением президиума ВАК от 17 октября 2008 года журнал "Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов" исключен из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

(vak.ed.gov.ru)

ЮМОР

Разное

Прейскурант интеллектуальных услуг:

• ответ на вопрос	1\$
• письменный ответ	2\$
• правильный ответ	10\$
• совет	5\$
• полезный совет	50\$
• задушевная беседа	100\$
• задумчивый взгляд	бесплатно

Руководство для исследователя

1. Если вы не знаете, что именно вы делаете, делайте это аккуратно.
2. Накопленный опыт прямо связан с количеством угробленного и порушенного материала.
3. Прошлый опыт всегда правилен и не должен искажаться фактами настоящего.
4. Если есть сомнение, замените его прочным убеждением.
5. Не верьте в чудеса — прямо полагайтесь на них.
6. Работа группой жизненно важна — она позволяет вам упрекать кого-нибудь другого.
7. Записывание полученных данных весьма существенно, оно показывает, что вы все-таки что-то делали.
8. Что бы не произошло, всегда найдется кто-то, кто посчитает, что это имело место в соответствии с его любимой теорией.
9. Величина, к которой, по экспериментальным результатам, что-то добавляют, что-то из нее вычитают, которую умножают и делят, чтобы получить правильный ответ, называется константой.

10. Вероятность того, что событие происходит, обратно пропорционально его желательности.
11. Эксперименты должны быть воспроизводимы: они должны не получаться всегда в одних и тех же условиях.
12. Если эксперимент получается, следует провести заведомо неправильный опыт.
13. Эксперимент можно считать удачным, если пришлось отбросить не более половины полученных данных.
14. Стремясь к аккуратности, сначала проведите кривую, потом наносите экспериментальные данные.
15. Если эксперимент совсем уж не удался, его всегда можно использовать как отрицательный пример.
16. Помните, что выполнение любого научного задания включает шесть стадий: 1) энтузиазм; 2) разочарование; 3) паника; 4) поиск виноватого; 5) наказание невиновного и 6) похвала и почести тем, кто в работе не участвовал.

Снотворное

Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер гулял по парку. К нему подошел не очень известный писатель Зудерман и не без ехидства сказал:

— Я счастлив лично поблагодарить вас за то, что вы изобрели чудесный снотворный препарат. Очень эффективное средство. Причем мне даже не надо его употреблять. Достаточно того, что он лежит на моем ночном столике.

— Поразительное стечение обстоятельств, — ответил химик. — А когда мне бывает тяжело заснуть, я обращаюсь к одному из ваших романов. Причем действуют все они превосходно: их не надо даже читать, достаточно, чтобы они лежали на ночном столике.

Приходит старичок в аптеку и спрашивает:

- У вас есть

2,3,3а,4,5,6-Гексогидро-8-метил-1Н-пиразино[3.2.1-j,k]-карбозолгидрохлорид?

Аптекарьша, несколько минут спустя, спрашивает у другой:

- У нас ретинола ацетат есть?

- Витамин А что ли?

Дед:

- Ага, он самый. Помню, что витамин, а какой, забыл!

Между прочим, выражение: "**распущенный подонок**" во времена Ломоносова не имело отношения к политикам...

Так всего-навсего называли **растворенный осадок**... (сравните: подонок - по дну)

Кофе по Фишеру

Эмиль Фишер, работая в Мюнхене, в лаборатории, организованной Ю. Либихом, нашел способ получения кофеина из ксанина и гуанина. Фишер приготовил на основе этого кофеина напиток, заменитель кофе. Когда сотрудники попробовали снадобье, Фишер объявил, что напиток изготовлен из птичьего помета (гуанин — составная часть гуано).

Типичная история о выборах в академию

Один химик очень хотел стать членом академии наук. Его заслуги к моменту выборов были еще довольно скромными. Но отец нашего героя был весьма влиятельным человеком и имел друзей среди академиков. К тому же сам кандидат проявил себя в качестве крупного денежного воротилы, нужного властям. Посему власти при выборах в академию выделили дополнительное (так сказать, целевое) место, и, как почти всегда бывает в таких случаях, большинство голосов было обеспечено. Дело было в 1768 году во Франции, а избирали в академию Антуана Лорана Лавуазье.

Он прожует, а мы попробуем

Выдающийся немецкий химик Адольф Байер, читая лекцию о крахмале, дошел до вопроса о его гидролизе под действием ферментов.

— Такой фермент есть в слюне, — сказал профессор. — Если несколько минут пожевать рисовую кашу, в ней можно обнаружить глюкозу, которая образуется при гидролизе крахмала. Сейчас вы сами сможете убедиться. Наш лаборант господин Бернард, я думаю, не откажет в любезности и покажет нам это.

Байер достал из-под стола фарфоровое блюдо с самой настоящей рисовой кашей и протянул его подошедшему Бернард.

— Сейчас господин Бернард хорошенько прожует кашу, а мы потом убедимся, что в ней содержится глюкоза.

Практикум по аналитике

Во время лабораторной работы в одном из опытов должен был выпасть осадок, но раствор остался прозрачным. Преподаватель посоветовал потереть стенки колбы стеклянной палочкой, чтобы инициировать образование твердой фазы. И студент потер колбу... но с внешней стороны.

Монография из конюшни

Очень молодой (22 года) преподаватель ветеринарного училища в Голландии написал книгу, назвав ее «Химия в пространстве». «Не иначе, как какой-нибудь "пегас" из конюшни училища подтолкнул его необузданную фантазию», — язвили некоторые коллеги. Между тем книгу напечатали, и она произвела большое впечатление: в ней была развита теория пространственного размещения атомов в молекулах органических соединений (стереохимическая гипотеза).

Автором книги был Якоб Вант-Гофф, впоследствии лауреат Нобелевской премии.

Богатое воображение перестраховщика

Турецкий цензор конца XIX века запретил издание учебника химии, увидев в изображении H_2O пасквиль на султана Хамида П. Формулу цензор прочитал так: «Хамид II — нуль».

Кто их разберет...

Председатель исполкома Моссовета Промыслов в приветствии участникам Международной конференции по координационной химии (1973 год), посвященной столетию со дня рождения известного химика Льва Александровича Чугаева, все время говорил не Чугаев, а Чугуев. В зале началось движение, публика зашумела, но откуда этому оратору было знать причину. С ним явно не поработали, когда вручали текст речи.

Маленький химико-этимологический словарь

Галоген — носитель французской наследственности.

Гидролиз — пьющий только воду.

Крахмал — небольшая неприятность.

Подорожник — осадок (XVIII в.); распущенный подорожник растворенный осадок.

Полимер — измеряющий сельхозугодия.

Рентген — ген, взятый напрокат.

Самарий — оперный солист.

Токсин — отравленный чужестранец.

Хлорофилл — увлеченный химией хлора.

Экстракт — давно покинутая дорога.

Экстрактор — списанная сельхозмашина

"Архисложная задача - достичь консенсуса с самим собой при гигантском выборе альтернатив" - подумала блондинка, критически осмотрев свой гардероб.

Обратился в министерство образования, но так и не получил ответа, что же такое **энтропия образования**.

**Опытный ботаник, кандидат биол. наук быстро
и грамотно окучит вашу картошку.
Обращаться по тел.: 573-43-55**

573-43-55	573-43-55	573-43-55	573-43-55	573-43-55
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Если судить по содержимому говяжьей колбасы, то выходит, что корова не животное, а растение.

Задача про АД.

Вот действительно реальный вопрос на тесте по химии в NUI Maynooth (Kildare, Ireland).

Ответ одного студента был настолько "глубоким", что профессор решил поделиться им в сети.

ВОПРОС: Как бы Вы описали ад - как экзотермичную (отдает тепло), или как эндотермичную (абсорбирует тепло) систему?

Большинство студентов пытались описать ад с помощью закона Бойля, типа газ при расширении охлаждается и температура при давлении падает и пр.

Один из студентов написал:

Сначала мы должны выяснить, как изменяется масса ада с течением времени. Для этого нужно знать, сколько душ прибывает в ад и сколько душ его покидает. Я считаю, что если уж душа попала в ад, покинуть его она не может. На вопрос, сколько душ прибывает в ад нам помогут ответить различные религии, существующие сегодня в мире. Большинство из этих религий утверждает, что души людей, не принадлежащих их церкви, однозначно попадают в ад. Поскольку человек не может принадлежать больше чем одной религии, можно однозначно утверждать, что ВСЕ души попадают в ад.

Приняв во внимание индексы рождаемости и смертности, можно предполагать, что число душ в аду растет экспоненциально.

Рассмотрим теперь вопрос изменения объема ада. Чтобы в аду поддерживать одинаковую температуру и давление, объем его должен увеличиваться пропорционально увеличению количества душ - согласно закона Бойля. Иначе говоря, имеем два варианта:

1. Если ад расширяется медленнее, чем растет число прибывающих душ, то температура и давление там будут расти до тех пор, пока ад просто не развалится
2. Если же ад расширяется быстрее, тогда температура и давление падают - ад замерзнет.

Какой из вариантов правильный?



Взяв за основу предсказание Сандры на первом курсе, что "в аду настанет зима, прежде чем я свяжусь с тобой ", а также тот факт, что она теперь сама за мной бежит - мы приходим к однозначному выводу, что ад замерз.

Из этого следует, что ад не в состоянии более принимать души. Остается только рай - что и подтверждает наличие Бога. Этим, видимо, и объясняется тот факт, что Сандра всю прошлую ночь кричала "О, Боже! ".

Студент получил "отлично" - единственный на курсе.

История про спирт.

Советское время. Большой склад реактивов N-го исследовательского института. И вдруг было замечено, что каждый месяц деваются куда то большое количество этанола, а сторож этого склада все время пьяный в стельку. Не долго думая, лаборант постирал с бутылок надпись C_2H_5 , в надежде, что сторож не найдет спирт. На следующее утро, придя на работу, он увидел пьяного сторожа и недостаток спирта. Тогда он спросил у сторожа: "Как ты догадался, где спирт, я же стер надпись!" А он в ответ: "ну там же ясно на бутылке было написано - OH".

Псевдоюмористическая история в лаборатории.

Сотрудник умудрился за 2 недели израсходовать 12 литров ацетона "для газовой хроматографии" и 10 литров технического. Израсходовал по прямому назначению – работал не только честно, аккуратно, но и очень много. В результате инженер вполне серьезно сказал, что сотрудник должен пройти медобследование на употребление наркотиков, иначе он заберет ключи от склада.

Что такое бублик? Это циклобатон!

Просчитался

Молодой человек решил поступить в один из престижных химических вузов. После письменного экзамена он передал написанное профессору, приложив 5000 долларов и записку: «По штуке за балл». На следующий день профессор раздал абитуриентам результаты экзамена. Когда герой открыл свой конверт, там было 3000 долларов и записка: «Сдача».

Компьютерный юмор

А что это у вас все яблоки понадкусаны?

- Так это американские, сорт Apple...

Из сообщений Windows.

Внимание! Вы изменили положение мыши. Для того, чтобы изменения вступили в силу, необходимо перезагрузить компьютер.

Душа Билла Гейтса после смерти попадет в корзину.

Вирус «Бомж» – роется в содержимом вашей корзины.



"Подчиненный перед начальствующим
должен иметь вид лихой и
придурковатый, Дабы разумением
своим не смущать начальство..."

Указ Петра I от 09.12.1709



Черный юмор.

- Перекись ацетона помогает освоить счет пальцев.
- Не так страшен спирт, как его недостаток.
- Фосфин покажет, у кого после смерти светлая душа.
- Хлорная кислота - лучшее средство для удаления нагара с горячей плитки.
- Цианистый калий поможет сохранить вам здоровый цвет лица даже после смерти.
- Лимонная кислота морщит людей.
- Эротичный реактив - серная кислота, пролитая на стул девушки.
- Придирасты - это весьма придирчивые оппоненты

В ком юмор вызывает зло – тому с умом не повезло

(home.uic.tula.ru, sci-lib.net, chemister.pp.ru)

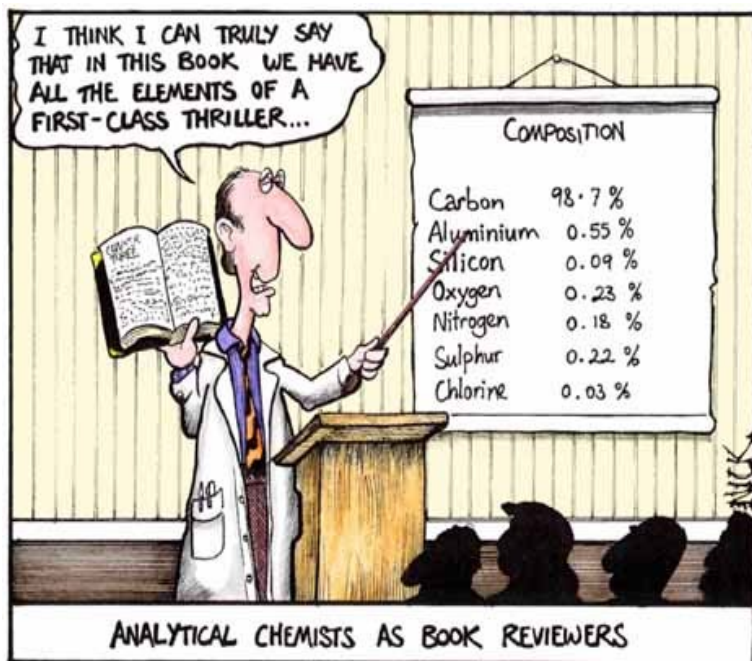
Веселые картинки



Вот такой натюрморт оставили студенты при очередной уборке лаборатории
(adsh.ukrweb.net, Alexander Sheiko)



В результате эксперимента мы потеряли нашего дорогого коллегу.
С другой стороны, теперь у нас будет более солидная публикация.

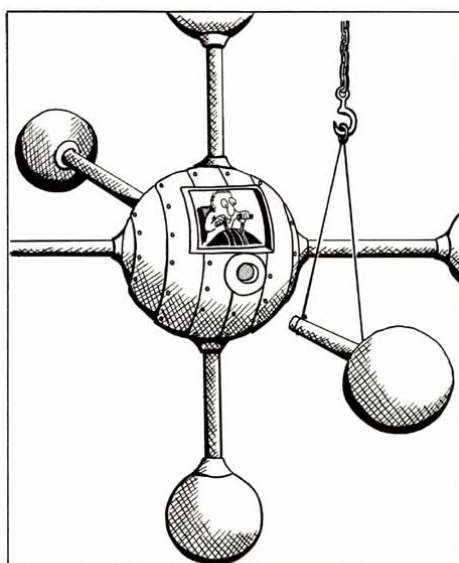


"Данная книга содержит все элементы, необходимые для первоклассного триллера...".
Аналитик в качестве литературного критика.



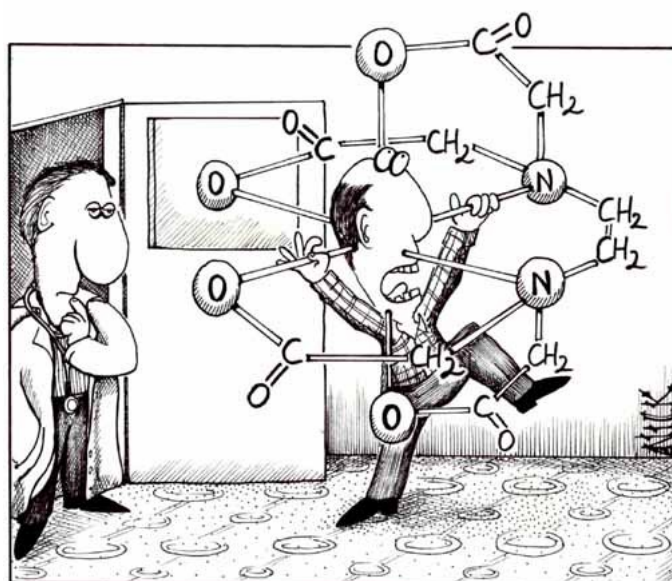
1858: Kekulé, moments before his inspirational insight into the structure of benzene.

Кекуле на пороге открытия структуры бензола



The mysterious world of ligand substitution.

Метаморфозы замещения лигандов



When Chelation Therapy goes wrong.

Неправильная хелатная терапия

(siraze.net)

Литпортал

Голгофа геолога Попугаевой

Евгений Трейвус

Евгений Борисович Трейвус родился в Ленинграде. Окончил Горный институт в 1957 году. Кандидат геолого-минералогических наук, автор пяти книг и 150 статей по кристаллографии. Живет в Петербурге.

От редакции: сейчас широко распространено мнение, что все беды науки (и ученых) начались только два десятилетия назад, зато раньше все было просто идеально. Предлагаемая вашему вниманию статья наглядно демонстрирует ошибочность этой точки зрения. Более того, описанные в статье явления и система взаимоотношений в науке имеют место и в наше время.

В 1954 году на северо-западе Якутии было найдено первое в нашей стране коренное месторождение алмазов — кимберлитовая трубка “Зарница”, вознесшее к славе Ларису Попугаеву. Вместе с тем это открытие вылилось для нее в сильнейшую душевную травму, явившуюся следствием совершенного тогда же в отношении ее преступления, мало кому известного до сих пор и ставшего достоянием гласности только в 90-х годах благодаря якутскому журналисту Ришату Юзмухаметову.

Лариса Попугаева родилась 3 сентября 1923 года. Отец ее, Анатолий Гринцевич, — секретарь райкома партии в Одессе, расстрелянный в тридцать седьмом. Мать, Ольга Гринцевич, — ленинградский искусствовед.



**Лариса Гринцевич (Попугаева).
10-й класс**

В 1938 году после гибели отца вместе с матерью и родившейся в Одессе сестрой Лариса вернулась в Ленинград. В 1941 году окончила школу на Подольской улице и поступила в Ленинградский университет. Так получилось, что первое военное лето она провела в Москве (в военных действиях тогда не участвовала, хотя это и расписывается красочно некоторыми авторами).

В сентябре 1941-го приехала в Молотов (Пермь), куда эвакуировались ее мать и четырехлетняя сестренка. Начала учиться в местном университете (хотя в очерках о ней указывают на Ленинградский, тогда как наш университет был переведен в Саратов,

причем только в 1942 году). Она окончила курсы медсестер, работала в клинике. Окончила курсы пулеметчиц. В марте 1942 года Госкомитет обороны обратился к девушкам с призывом идти в армию: с апреля 1942 года по июль 1945 года Лариса Гринцевич — в дивизии ПВО Москвы. Она была добровольцем, что зафиксировано в ее автобиографии, хранящейся в архиве нашего университета; между тем пишут, что она попала в армию по комсомольской мобилизации. В комсомол она вступила только в апреле 1942 года: видимо, раньше ее туда не принимали как дочь “врага народа”. С 1944 года — член партии.

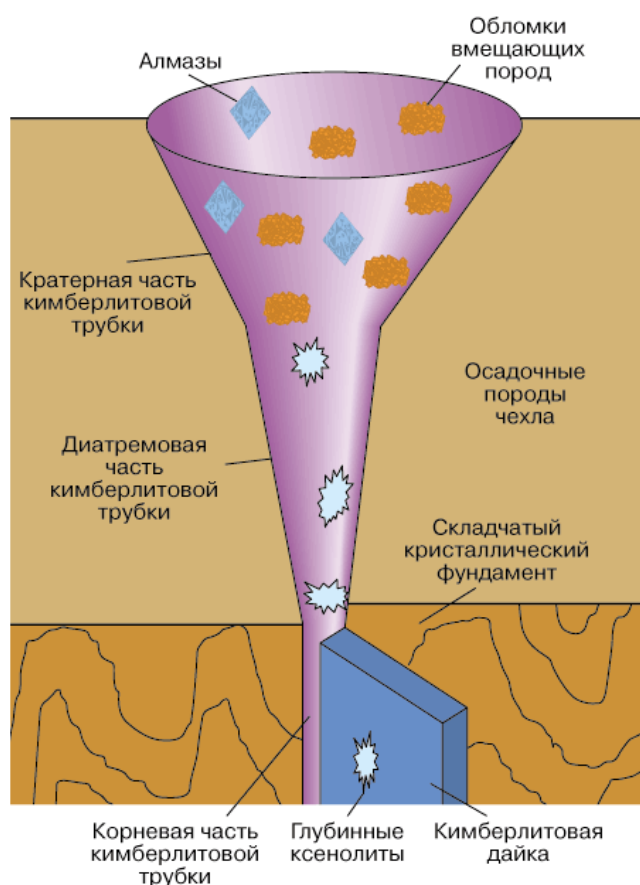
Ленинградский университет закончила в 1950 году по кафедре минералогии. Одновременно с учебой три года трудилась прорабом-геологом в разных экспедициях Северо-Западного геологического управления. Будучи старше однокашниц, пройдя войну и армию (командир орудийного расчета, младший сержант), одна из всех студенток на курсе курила. Хрупкая, невысокая, с большими голубыми глазами, с длинными красивыми косами, уложенными венцом вокруг головы. Открытая и веселая, немного бесшабашная (описывают ее и такой: “заводная, жизнерадостная, решительная”).

Уже в 1950 году ее работа на севере Иркутской области оказалась связанной с алмазной тематикой. В летний сезон 1951 года — в экспедиции на Приполярном Урале. В 1952 году Лариса Гринцевич стала Попугаевой: вышла замуж, родила дочь; муж Виктор много лет преподавал сопромат в ЛИСИ, был там проректором вечернего и заочного отделений.

Такова вкратце ее биография в первую половину ее жизни.

Наша страна имела в те годы лишь небольшие россыпные месторождения алмазов на Урале. Была острейшая нужда в технических алмазах: для абразивного и режущего инструментов, для буровых коронок. Во время Отечественной войны мы вынуждены были тратить золото на покупку алмазов у Англии. После этой войны наступила “холодная война”, и Англия прекратила их продавать: из союзницы превратилась в противницу. Независимость и безопасность государства, потребности его успешного экономического развития диктовали необходимость поиска собственных коренных алмазных месторождений.

С конца 40-х годов XX века в Якутии искала алмазы Амакинская экспедиция 2-го Союзного геологического треста (вначале и эта экспедиция, и этот трест назывались иначе). Дело в том, что геологическое строение значительной части Западной Якутии является сходным со строением юга Африки с ее знаменитыми месторождениями



Строение кимберлитовой трубки

алмазов в кимберлитовых трубках. “Трубками” они называются потому, что тела кимберлитовых пород имеют приблизительно цилиндрическую форму и лишь некоторую конусность. Вершина этого конуса обращена вниз. Кимберлитовые трубы иногда уходят в глубь земли на тысячу метров и более.

Амакинская экспедиция получила в свое распоряжение все, вплоть до самолетов. На берегу Вилюя в поселке Нюрба она построила большую собственную базу с необходимыми лабораториями. Геологам экспедиции удавалось находить в песчаных наносах по рекам Якутии отдельные кристаллы алмазов и небольшие алмазные россыпи. Однако после 6–7 лет работы эта

экспедиция не сумела выйти на коренные месторождения. Она искала их не так и не там: алмазы искали по алмазам, перерывая горы песков и галечников. Причем геологи терялись в предположениях, какие скальные породы являются первоисточником алмазов и где эти породы находятся. Трудно сказать, сколько бы еще потребовалось времени и усилий этой экспедиции для открытия коренных алмазов...

В 1950 году в Ленинграде, в Центральной экспедиции того же треста начали систематическое изучение минерального состава тяжелой фракции (шлиха) речных песков Якутии с упором на выявление в этих песках минералов-спутников алмаза (имея карту скоплений таких минералов, можно с гораздо большей определенностью говорить, где искать коренные алмазы). При этом предполагалось ориентироваться на те тяжелые минералы, которые сопутствуют алмазам в их россыпных месторождениях на Урале (шпинель, хромит и др. Впоследствии выяснилось, что указанные минералы не характерны в качестве спутников алмаза в его якутских месторождениях). Вести эту тему поручили Наталье Николаевне Сарсадских, энергичной и мужественной женщине.

Весной 1953 года в ее партию геологом пришла Попугаева. Полевой период в тот год они провели вместе. Сарсадских признает: “Мне было легко работать с Ларисой.



**Наталья Николаевна Сарсадских.
1953 год.**

Мы с ней очень сдружились в этом маршруте и понимали друг друга с полуслова. Она работала с увлечением, верила в успех дела”.

Они преодолели около 300 километров, не встретив ни одного человека, никакого жилья. Их путь пролегал по бассейну реки Мархи, левому притоку Вилюя: живописные места с тайгой по речным долинам. Именно Попугаева обнаружила в песчаных отложениях реки Далдын (левый приток Мархи) рубиновые зерна минерала, который они затруднялись точно определить. По этой реке Попугаева провела свои исследования самостоятельно, без Сарсадских, которая, отделившись от нее, взяла на себя более тяжелый поход по правым притокам Далдына и водоразделам между ними. Таким образом, основополагающие материалы по указанной реке были получены Попугаевой.

В Ленинграде минералог Александр Александрович Кухаренко, доцент (в дальнейшем профессор) Ленинградского университета, быстро установил, что упомянутые рубиновые зерна — минерал пироп, непременный спутник африканских алмазов в кимберлитовых породах (впоследствии, как всегда, оказалось, что в Якутии уже находили пиропы, но их значение не оценили).



Пироп - разновидность граната, частый спутник алмаза.

Естественной была мысль: мыть речной шлих, что делается точно так же, как при промывке песка на золото, и выискивать в шлихе пиропы. Они легко бросаются в глаза, и их должно быть много по сравнению с алмазами. Нашлись — зацепиться за них и идти за ними вверх по течению реки. Кончились — значит, коренные кимберлиты остались позади.

Летом 1954 года Сарсадских не могла отправиться в Якутию: у нее в феврале того года родилась дочь. Пришлось уговаривать Попугаеву. Она отказывалась ехать,

ссылалась на то, что не справится, что район реки Далдын уже обследовали опытные геологи. Она сознавала громадность дела, которое на нее ложилось, потому и боялась. Вместе с тем навыков полевой работы имела уже достаточно: в ее “активе” было шесть полевых сезонов, хорошо знала и географию и геологию того района, условия работы там были ей знакомы, на промывке шлихов “набила руку”, минералы-спутники алмаза знала “в лицо”: кроме пироба, таковым являлся также минерал пикроильменит, черного цвета, тоже впервые обнаруженный там ею. Наконец ее уговорили.

Попугаевой дали всего лишь одного помощника, правда, честнейшего и надежного, — Федора Алексеевича Беликова. Он был деликатным человеком, всегда невозмутимым, вызывал общую симпатию, его все звали Федюней. Он являлся одновременно рабочим, коллектором, телохранителем. Годом раньше Беликов обучил Ларису мыть шлихи на пляже Петропавловской крепости. В сезон 1953 года Попугаева, Беликов и еще один рабочий промыли на Далдыне по указанию Сарсадских пробу песка объемом в 3 куб. м. Это — 300 десятилитровых ведер. С промывкой ведра песка, в котором нет примеси глины, удастся иногда справиться в полчаса, а если глины много, то можно провозиться и полдня. Как раз в этой пробе обнаружился первый алмаз на Далдыне.



Слева: Лариса Попугаева и Федор Беликов. 22 августа 1954 г. На следующий день после открытия трубки «Зарница». Справа: Лариса Попугаева, начало 60-х годов

Высокое начальство не верило в положительный исход дела. Главный геолог их треста А. П. Буров заявил Сарсадских по телефону из Москвы: “Вы сами заварили эту кашу, вы и расхлебывайте”. Центральная экспедиция со скрипом, и то не полностью, выделила деньги. Часть расходов взяла на себя Амакинская экспедиция. Иван Иванович Краснов, изучавший геологию Якутии с прицелом на выделение там районов, перспективных на алмазы, руководитель одной из экспедиций Всесоюзного геологического института (ВСЕГЕИ), согласился попутно “присмотреть” за Попугаевой в отсутствие Сарсадских. Именно он и Кухаренко в докладной записке в указанный выше трест настаивали на пироповом методе алмазных поисков.

В июне 1954 года Попугаева и Беликов прилетели в Нюрбу (Ларису до этого поселка провожал муж). Поставили палатки и четыре дня ждали, пока Амакинская экспедиция даст самолет. Их “оборудование”: ведро, лопата, кирка, ручной лоток для промывания шлиха, лупа — и все.

Еще в Ленинграде было решено, что работа начнется с того места, где в предыдущий сезон обнаружили пиропы и кристаллик алмаза.

Их высадили на песчаной косе на Далдыне, и самолет улетел.

Они быстро вышли на пиропы, однако потребовалось около двух месяцев упорного труда, прежде чем они вышли на трубку. Ладони — в ледяной воде (район вечной мерзлоты); сегодня — жара с тучами комаров и мошек, завтра — бесконечный холодный дождь. Палатки, продукты и прочее — все приходилось тащить на себе и в резиновой лодке на бечевке вверх по реке. Веселила их бездомная белая лайка, которую они забрали в Нюрбе. “Нас было трио”, — говорила потом Лариса.

Пробы песка они брали через каждые 500 метров. В день продвигались не более чем на два километра. Работали с утра до вечера, продираясь сквозь заросли кустарника и тайгу, подступавшие к реке.

Наконец пиропы “ушли” в сторону от Далдына по ручью Дьяха, однако эти красные зерна продолжали попадаться и выше по течению Далдына. Попугаева и Беликов миновали Дьяху, обследовали несколько километров следующего ручья. Пиропы упустили, коренную их породу не нашли и вернулись на Далдын. Потребовалось около двух месяцев, чтобы пройти по нему 20 километров. Теперь они углубились в долину Дьяхи: Попугаева — по одному берегу, Беликов — по другому. Если в начале работы для отыскания пиропов требовалось до трех ведер песка, то теперь было достаточно двух-трех горстей. Километра через четыре ручей потерялся в болоте. Обошли его. Пиропов за ним не было. Оглядываясь вокруг, Лариса сказала: “Загадочное место!”

(Кимберлиты были у нее почти под ногами. Впоследствии в самом русле Дьяхи нашли кимберлитовую трубку. Поэтому пиропы, которые они находили по этому ручью, были не только принесенными с “Зарницы”, но и “местными”. Такая случайность — повышенное количество пиропов в долине Дьяхи — счастливо содействовала успеху работы Попугаевой.)

Они снова вернулись и стали перемещаться вверх по склону у ручья, метр за метром. Пробы подпочвенной рыхлой породы носили вниз для промывки.

21 августа 1954 года выбрались на плоскогорье с редколесьем из невысокой лиственницы и ольхи. Превышение над ручьем составило порядка 80 метров. Водотоки теперь уже не могли быть ориентиром. Сообразовывались только с компасом. Продвинулись не более чем на километр от ручья. К обеду пошел дождь. Беликов разжег костер. Лариса села, отвернула пласт дерна и неожиданно вскочила и схватила лупу: “Федюня, смотри! Голубая земля, и вся в пиробах!”

Это были разрушенные с поверхности кимберлиты, знаменитая в дальнейшем трубка “Зарница”.



Карьер на кимберлитовой трубке «Зарница» (июль 2004 г.). Кольцевые уступы — дороги, по которым идут стотонные самосвалы.

Первооткрыватели сидели, ошеломленные своей находкой. Тут же находились следы стоянки иркутских геологов: шалаш, кострище, консервные банки.

В конце июля к ней прилетал Краснов вместе с другим крупным геологом-алмазником М. А. Гневушевым посмотреть, как идут дела. Гневушев впоследствии опубликовал воспоминания об этой поездке. Читая их, начинаешь понимать, что

немногие могли бы работать так, как она. На последнем этапе поисков Попугаева ложилась на землю и, отворачивая дерн, высматривала пиропы. Как потом острили геологи, она открыла свое месторождение “животным способом”.

В качестве заявочного столба Беликов затесал стоявшую на трубке листовенницу. Рядом под кучкой камней Лариса оставила в консервной банке записку, в которой высказала надежду, что найдено месторождение алмазов. Записка кончалась обращением к товарищам-геологам: “Желаем успехов в дальнейшей работе по поискам интересных материалов к решению наших задач”. В этих словах обращает на себя внимание уровень ответственности молодой женщины-геолога. Ее бумажка чудом сохранилась и находится в местном музее.

Выкапывая по профилям через правильные промежутки, в соответствии с требованиями горной разведки, неглубокие ямы (“закопушки”), они выявили контур “Зарницы”, оказавшийся почти круглым, чуть больше 500 метров в диаметре. Нанесли трубку на карту.

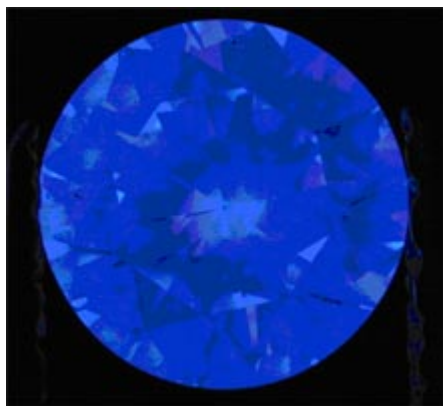
Найти в безбрежном заболоченном крае под слоем земли, торфа и мха “пяточок” в полкилометра — это о чем-то говорит.

На следующий год там открыли еще 10 трубок, в том числе богатейшую по алмазам — “Удачную”. “Зарница” стала для геологов “учебным полигоном” по овладению пироповым методом поисков кимберлитовых тел. Сейчас в тех местах — город Удачный, карьеры, поселки, аэропорт, обогатительные фабрики, дороги...

История самой “Зарницы” оказалась непростой. Вначале ее признали непромышленной, что, между прочим, дало тогда основание принизить роль Попугаевой в открытии якутских алмазных месторождений. Однако повторная разведка “Зарницы” в начале 80-х годов опровергла такое заключение. Разработка трубки Попугаевой началась только несколько лет назад, алмазы в ней — превосходные.

Завершив работу, Попугаева и Беликов сплывали до поселка Шелогонцы на реке Мархе, где находилась партия ленинградского НИИ геологии Арктики. Она с небрежным видом, один за одним, выкладывала на стол добытые образцы: “Вот нашла черт те что”. Были в ее словах, очевидно, и рисовка, и гордость.

С одной стороны, все говорило за то, что обнаружены кимберлиты, с другой — почти никто у нас прежде подобные породы не видел. За пару лет до этого геологи НИИГА уже нашли на севере Якутии такую породу. Один из геологов института высказал предположение, что это кимберлит. Его подняли на смех.



Флюоресценция природного алмаза в УФ свете

В Шелогонцах имелся люминесцентный прибор, в лучах которого алмазы светятся. В привезенном концентрате, отмытом из рыхлого материала на “Зарнице”, обнаружилось пять алмазных кристаллов. Она уверилась, что нашла кимберлиты...

Здесь надо вернуться к началу ее работы в то лето. Приехав в июне в Якутию, она не скрывала, как собирается искать коренной источник алмазов. Показала в Амакинке цветные микрофотографии пиропов, обрисовала методику работы (там имелись свои тонкости). Беликов пытался ее удержать: “Не болтай лишнего! Поостерегись, Лариса!” Однако она считала, что геолог геолога не обманет, что все они — друзья. Тогда-то в Амакинской экспедиции и почувствовали значимость нового метода. Одновременно с визитом к ней Краснова и Гневушева высадился на Далдыне отряд из этой экспедиции, устроивший за Попугаевой слежку. Ленинградцы устанавливали свои две палаточки — неподалеку появлялись амакинцы и делали никчемную работу (мыли песок на алмазы). Никакой помощи не оказывали. Лариса не выдержала: “Что вы к нам вяжетесь?”

На другой день после своего открытия Попугаева и Беликов спустились с “Зарницы” к Далдыну, она сама рассказала амакинцам о находке, хотя Беликов и пытался удержать ее от этого. Начальник амакинского отряда Б. Д. Скульский сообщил новость по радию в Нюрбу и получил указание привезти Попугаеву. Однако, как видно из изложенного выше, слежка за ними не была плотной, ей и Беликову удалось добраться до Шелогонцев без “эскорта” (так это описывал Беликов в своем интервью в газете “Мирнинский рабочий”, опубликованном в 1992 году). Скульский объявился лишь в Шелогонцах и уговорил Попугаеву лететь с ним в Нюрбу на совещание геологов, не дожидаясь Беликова, у которого в Шелогонцах оставались незаконченными хозяйственные дела. Геологи из НИИГА говорили ему: “Не отпускай Попугаеву! Пусть она не берет с собой образцы!”

По рассказу Гневушева, в Нюрбе весть об ее открытии “ошеломила и вызвала даже некоторое смятение среди геологов. Верили и не верили, спрашивали и переспрашивали друг друга, все стремились поскорее увидеть и привезенные образцы, и саму Попугаеву”. Лариса появилась там в красных лыжных шароварах, в которых

открыла “Зарницу”. Пиропы красные, штаны красные. Юмористы геологи предлагали продать им эти счастливые штаны.

После восторженного приема, оказанного геологами из НИИГА, устроившими в честь наших героев праздничный ужин, она ожидала в Нюрбе “цветы и шампанское”. Однако руководство Амакинской экспедиции встретило ее холодно: первая якутская трубка оказалась обнаруженной не ими, а другой экспедицией. Причем найдена молодой женщиной, “заезжей гастролершей” из Ленинграда, да еще всего лишь за два месяца. Кривили душой, оспаривая то, что найдены кимберлиты.

В конце сентября 1954 года в Нюрбу съехались геологи, связанные с поиском алмазов, около 100 человек, и состоялось назначенное совещание с участием московского руководства, подводившее итоги выполненных работ и намечавшее дальнейшие действия. Попугаева сделала “сенсационный” доклад, явилась героиней дня. Она пока что еще простодушно упивалась своим успехом.

Пироповый метод, ничтожный по стоимости, определил дальнейшие открытия. Название “Зарница”, данное этой трубке в Нюрбе Гневушевым (некоторые журналисты пишут, что оно якобы было уже указано Попугаевой в упомянутой выше записке), чрезвычайно точно отражает суть ее достижения. Оно действительно озарило, где и как искать алмазы. Это был “момент истины”. Уже в 1955 году обнаружили два района промышленных коренных алмазов в Якутии (северный и южный), нашли крупнейшие по запасам их месторождения. Сам метод как классический описывается теперь в учебниках.

Итак, ленинградские геологи переломили ситуацию с алмазными поисками в Якутии. Например, летом того же 1954 года геолог Амакинской экспедиции Иван Галкин, промывая песок на алмазы, обнаружил повышенное их количество в полукилометре от знаменитой в дальнейшем трубки “Мир” и прошел мимо. Сочли, что алмазы в это место принесены откуда-то издалека. Через много лет он сокрушался: “Если бы мы шли по пироповой ниточке, то обязательно вышли бы к трубке”. Он знал, что говорил: используя пироповый метод, ему в его практике неоднократно удавалось находить кимберлитовые трубки, даже погребенные под мощной толщей наносов.

А пока — сентябрь 1954 года, и руководство Амакинской экспедиции не может пережить, что лавры открытия уплыли от них. Начиная то знаменитое совещание, главный инженер “с твердостью в голосе” объявил о том, что ими — Амакинской экспедицией — найдены кимберлиты. У них была зацепка — потраченные на отряд Попугаевой деньги из их бюджета. “Зал содрогнулся от оваций”. Теперь им пришлось

признать, что найдены кимберлиты. Решение совещания сформулировали так, что все заслуги, в том числе пироповый метод поисков, оказывались принадлежавшими им (под этим решением стояла и подпись Бурова. Все объясняется просто: начальник экспедиции М. Н. Бондаренко был родственником и другом министра геологии П. Я. Антропова. Буров вскоре пошел на повышение: стал министерским чиновником).

Теперь оставалось только вынудить Попугаеву переоформиться в Амакинскую экспедицию для того, чтобы это открытие окончательно стало заслугой Нюрбы. Она отказывалась: перейти туда — это значило предать Сарсадских, свою экспедицию, потерять себя в глазах всех, кого она уважала. Соблазнить ее ничем не могли: в Ленинграде — семья, возможность поступить в аспирантуру, в какой-то там Нюрбе — жизнь при якутских морозах в сборном домике без удобств.

Ее начали “притеснять”, если употребить эвфемизм, использованный геологом, свидетелем тех дней. К приезду Беликова в Нюрбу через неделю после их расставания в Шелогонцах у нее под предлогом секретности уже забрали в спецчасть образцы, карты, дневники. Очевидно, что и он тут ничего не смог бы сделать. Ведь вся работа в этой области шла в большой тайне. Впервые объявили об открытии месторождений алмазов в Якутии лишь на XX съезде КПСС в 1956 году.

Улететь из Нюрбы она не имела возможности. Бондаренко контролировал, кого посадить на самолет, кого — нет. Других путей оттуда не было. Однако, даже если бы ее не задерживали, она не могла вернуться без своих полевых материалов, да и, очевидно, не подписывали командировку. Не давали отправить телеграмму в Ленинград. Беликов телеграфировал Сарсадских, чтобы та приехала. Сарсадских ответила: “Срочно прилетайте”. Беликов уехал и, естественно, вернувшись домой, рассказал, что происходит в Нюрбе. Сарсадских стала посылать телеграммы Бондаренко, на которые тот не отвечал.

А Попугаевой начали угрожать: “Вас не найдут в пяти метрах от базы”. Пригрозили, что она разделит участь отца и никогда больше не увидит дочь. Шантажировали тем, что обвинят в разглашении секретов (зачем она все рассказала геологам НИИГА?), возможно, также и в краже алмазов. На нее орали, оскорбляли, стучали по столу кулаком. Запугали настолько, что она боялась ходить даже на почту. Причем все происходило за закрытыми дверями кабинетов начальства. По свидетельству геолога Екатерины Елагиной, Лариса уходила оттуда “с дрожащими руками и застывшим страданием в глазах”. Один геолог, не осознавший, видимо, серьезности происходящего, нарисовал ее с покрасневшим от слез носом и назвал

свой шарж “Пиропонос”. В какой-то период ее “фактически арестовали”, как вспоминают сибиряки. Обо всем происходящем с ней знали только два геолога, которым она доверяла, но они ничем не помогли; скорее всего, сами боялись. Следует напомнить, что Сталин умер лишь за полтора года до этого, полтора года оставалось до доклада Хрущева на XX съезде КПСС.

Полтора месяца продолжалась неравная борьба между оказавшейся в одиночестве Попугаевой и всемогущим руководством Амакинской экспедиции. Наконец, по словам Беликова, “Попугаева поняла, что никуда не денется из Нюрбы, пока не напишет заявление”. В ноябре она задним числом, что является противозаконным, перевелась туда на работу. Командировочное удостоверение и проездные документы Попугаевой подделали, проставив там удобные для Бондаренко даты ее прибытия в Иркутск и Нюрбу.

То, что Попугаева поддалась, не могут извинить ей те, кто не вникли в суть дела. Это и заставляет подробно описать произошедшие в Нюрбе события. Легко судить тому, кто не был в подобной ситуации. (Напрашивается такая параллель: в начале первого тысячелетия нашей эры римский император Август отправил поэта Овидия в суровую ссылку. Овидий стал писать в Рим малодушные стихотворные письма. Почти через две тысячи лет сочувствие ему высказал Пушкин, сам, как известно, испытывший на себе царскую немилость: следует благодарить того, кто “не ищет блистать душевной твердостью насчет бедного изгнанника, а с живостью заступает за него”).

Добившись своего, Бондаренко выпустил Попугаеву...

В Ленинграде ее рабочий стол демонстративно выставили в коридор, обозвали “выскачкой”. Сарсадских устроила громкий скандал, обвинив в непорядочности. Та “ревела: меня заставили!” В Шелогонцах Попугаева подарила одному геологу из НИИГА маленький кусочек кимберлита, единственный из всех, который попал в Ленинград до ее приезда. Она же не знала, как обернется дело. Сарсадских до сих пор не простила Попугаевой ее поступок и не захотела понять, почему ей не был послан ни один из этих камней.

Один морской капитан, проводивший под огнем морские конвои, сказал так: “Героизм — это исполнение своих обязанностей при любых обстоятельствах”. Работа, проделанная этими женщинами, подпадает под данное определение. Однако герои не иконы, а живые люди.

В тот год Попугаева выплакала, наверно, свои слезы за всю предыдущую и последующую жизнь. Произошедшая история изменила ее. Она стала нервной,

взвинченной, выглядела для посторонних резкой, внутренне напряженной. Свое открытие вспоминать не любила, называла “Зарницу” “задницей”. Перестала ладить с начальством, лишь в кругу близких ей людей была, как и раньше, милой, живой, отзывчивой, прекрасной “с артистическим талантом” рассказчицей.

Зиму 1954–1955 года ей пришлось работать в Ленинграде с Сарсадских: они составляли отчет по теме их работы (Попугаева вернулась из Якутии со своими злополучными образцами, пробами и прочими полевыми материалами). В соавторстве они опубликовали в 1955 году статью в журнале “Разведка и охрана недр”, в которой строго научно обосновали то, что найденная порода является кимберлитом; так что и в этом их заслуга.

Полевой сезон 1955 года Попугаева провела в Якутии на Далдыне как рядовой геолог Амакинки на описании пород “Зарницы”. Можно себе представить ее настроение в то лето, однако именно тогда она посоветовала Володе Щукину пройти по ручью, в шлихах с которого, взятых ею в предыдущем году, имелись пиропы. Щукин буквально через несколько дней открыл “Удачную”. Из Якутии она написала горькое письмо Сарсадских: “Мы работали с Федюней как лошади, забывая есть и спать”. И далее о том, что благодаря им “призрачные тогда русские кимберлиты стали реальностью”.



Неподалеку от трубки “Зарница”, на том же ручье Далдын в 1955 была открыта трубка “Удачная”, выработанная за 45 лет до глубины 1400 метров.

Она пыталась бороться: восстановить и свою честь, и приоритет ленинградских ученых, приведших ее к “Зарнице”. Перед отъездом в Сибирь была в Москве, в ЦК

партии. В Нюрбе, в райкоме партии, в присутствии Бондаренко, встречалась с замминистра геологии. Отправила письмо в Якутский обком партии. При этом и в Москве, и в Нюрбе, и в Якутске говорила не о себе, не о том, как ее мучили, а о замалчивании заслуг Сарсадских и прочих ленинградских геологов.

В 1957 году “за открытие промышленного месторождения алмазов” Буров и пять геологов Амакинки получили Ленинскую премию.

Попугаевой в этом списке не было...

Формулировка премии дана почему-то в единственном числе, хотя имелись в виду две трубки: “Мир” и “Удачная”. Список лауреатов вызвал возмущение у рядовых геологов Амакинской экспедиции. По позднему утверждению Попугаевой, она посылала протест в Комитет по Ленинским премиям. Пришел ответ, что своих решений он не меняет.

Через полгода, в связи с 325-летием вхождения Якутии в состав России, Попугаева получила орден Ленина, Сарсадских — орден Трудового Красного Знамени, среди трех сотен других людей “за достигнутые успехи в хозяйственном и культурном строительстве”. По сути, это было принижение их заслуг.



Кимберлитовая трубка, алмазный карьер МИР. г Мирный, Якутия. глубина - 525 м, верхний диаметр 1200 - 1100 м, нижний 50 - 210 м. длина спирального съезда - 7,5 км глубина залегания алмазной руды - до 1,2 км. Закрит 1 мая 2001г. Сейчас добыча идет шахтным методом.

Свою премию получил и Федор Беликов — два месячных оклада. Всю жизнь он прожил в коммунальной квартире на Васильевском острове, в одной комнате, и, будучи пенсионером, работал шофером на мусоровозке. Пьяница сосед, бывший милицкий капитан, терроризировал его и его жену. Он умер 4 января 1995 года.

В 1956 году Попугаева уволилась из Амакинской экспедиции. Там ее больше не удерживали. “Мавр сделал свое дело”. А в Ленинграде по месту прежней работы не взяли. Сарсадских заявила: “Либо я, либо она”. На “свою” кафедру минералогии в университете в аспирантуру не стала поступать, зная, что там о ней уже сложилось неблагоприятное мнение. Поэтому она пыталась поступить в аспирантуру при ВСЕГЕИ в том же году. На экзамене по минералогии была провалена. После экзамена члены экзаменационной комиссии обменивались по ее поводу ироническими репликами. Она поступила в аспирантуру в Горный институт на кафедру полезных ископаемых, откуда перешла на кафедру минералогии.

Осенью 1958 года я видел ее там, единственный раз. Перед дверью в кабинет профессора Д. П. Григорьева, ожидая приема, ходила молодая, приятная на вид женщина. Мне шепнули, кто она, и я смотрел на нее во все глаза. Время от времени она прикладывала ладонь ко лбу и говорила: “Как болит голова!” Между тем в комнате находились только я и лаборантка, незнакомые ей люди. Она была чрезвычайно естественной и искренней в своем поведении. Головные боли мучили ее с войны.

Аспирантура у нее не заладилась, и она ушла из Горного: судя по всему, ей трудно было терпеть менторский тон, капризность и деспотизм некоторых тамошних профессоров.

В 1959 году она поступила на работу в Центральную научно-исследовательскую лабораторию камней-самоцветов (ЦНИЛКС) при Ленгорисполкоме. Была назначена руководителем геолого-минералогической группы, состоявшей вместе с ней из двух человек. Дали зарплату — 980 рублей “Что вы хотите? Вы получили высшую награду Родины — орден Ленина!”

Ей поручили “инвентаризацию” месторождений камнесамоцветного сырья в Советском Союзе. Вместе со своей помощницей, Лидией Александровной Соловьевой, она обследовала свыше ста месторождений. Она выявила промышленную ценность двух месторождений бирюзы в Средней Азии и месторождения кроваво-красного гематита (кровавика) в Казахстане. Те, кто помнят, как они трудились, говорят, что это были невероятные энтузиастки.

Ее убеждали:

— Лариса Анатольевна, у вас в отчете написано, что выход годной продукции — 8 %. Поставьте 2 %. В следующем году напишите 3, потом 4 и будете спокойно существовать.

Ей это было непонятно.

В целом же картина выглядела удручающей: бирюза валялась под ногами, аметисты шли в отходы. Она писала и говорила о больших возможностях нашей страны в отношении развития ювелирной промышленности на собственном сырье, демонстрируя это на фактическом материале. Уяснив наши перспективы в этой области, сумела обратить внимание Председателя Совмина А. Н. Косыгина на данную проблему. В декабре 1964 года он пригласил к себе трех министров: геологии, финансов и внешней торговли. Состоялось совещание о путях развития отечественной ювелирной промышленности. Попугаева продемонстрировала ювелирные изделия из поделочных и драгоценных камней, изготовленные в ЦНИЛКС. (Перед поездкой к Косыгину в Москву ей сослуживцы внушали, чтобы она попросила у него квартиру. Разумеется, о собственных проблемах умолчала, въехала в отдельную квартиру лишь за три года до смерти, жила до этого в большой коммуналке. Она была “пробойной”, но не тогда, когда это касалось ее лично. О Косыгине отзывалась с восхищением.)

Во исполнение решения указанного совещания в 1966 году были организованы ВНИИювелирпром в Ленинграде и всесоюзный трест “Цветные камни”, назначением которого являлась добыча камней-самоцветов. В названном институте она в дальнейшем и работала начальником лаборатории камнесамоцветного сырья, занимаясь тем же самым — продвижением отечественного цветного камня в ювелирную промышленность. Узнав, что в Ленинграде есть человек, который посвятил себя такому делу, к ней начали приезжать геологи из разных мест со своими образцами.

В кимберлитах, помимо алмазов, имеются еще три ювелирных минерала: тот самый пироп с широкой гаммой оттенков (не только красный, но и лиловый, вишневый, фиолетовый, оранжевый), нежно-зеленый хризолит и коричневый гиацинт. Ими вовсе никто не занимался, они шли в отвал. Лариса Анатольевна хотела добиться попутного их извлечения. У нее имелись предложения на этот счет. Она была в Москве у начальника главка, ведавшего добычей алмазов; ничего вразумительного от него не услышала. Дело это удавалось ей продвигать с большим трудом.

В 1970 году Попугаева получила очень почетные и редкие для геолога диплом и значок “Первооткрыватель месторождения”. В ноябре того же года сделала в Горном



20 лет спустя. Лариса Попугаева перебирает алмазы на обогатительной фабрике в г. Удачном



Современный вариант награды "Первооткрыватель месторождения"

институте обобщающий доклад по своим работам и стала кандидатом наук. Весь ученый совет — 25 человек — проголосовал "за".

Это был ее триумф, и, казалось, должно было прийти успокоение. Однако покой не наступил. Дело в том, что она ни перед кем не стеснялась высказывать свое мнение. Причем выступала резко, прямолинейно, то и дело наживая врагов, естественно, и неприятности. Кто-то донес, что бирюзу, которую Попугаева собирала в каменных развалах и привозила из Средней Азии в рюкзаках на своей спине, она крадет на продажу. Пришли следователи, проверили, извинились. Одного из директоров своего института, не знавшего и не любившего камень, она не ставила ни в грош, ничуть того не скрывая. Бывший райкомовский деятель, он хотел в свою очередь ввести в рамки трудовой дисциплины "неорганизованного" работника Попугаеву. Ее лабораторию вновь преобразовали в группу, руководителем которой назначили человека, мало сведущего в ювелирно-поделочном камне, а Попугаеву понизили до младшего научного сотрудника под его началом. Директор писал в Москву, требуя, чтобы ей не присуждали ученую степень; возникла угроза увольнения (директор ссылаясь на то, что она много болеет). Кончилось тем, что в декабре 1970 года "Ленинградская правда" выступила с большой статьей в ее защиту. После этого была восстановлена и лаборатория Попугаевой, и она сама в прежнем качестве...

Однако если с начальством она ссорилась, то с людьми ниже по должности была в самых добрых и доверительных отношениях. В мехмастерской института до сих пор висит ее портрет.

В 1974 году была уважаемой гостьей в Якутии, когда там отмечали 20-летие открытия "Зарницы" и 25-летие находки первой алмазной россыпи.

Она бесконечно любила мир минералов, ее кабинет представлял собой музей из уникальных штуфов. Она получила авторское свидетельство об изобретении витражей из цветного камня (посмертно); такой витраж площадью в 9 кв. м был создан в вестибюле Горного института. Она подготовила в начале 70-х годов “Атлас самоцветов СССР”, оставшийся, однако, неопубликованным. Внесла живую струю в клуб любителей минералов при Дворце культуры им. Ленсовета. Она приглашалась в качестве эксперта по ювелирно-поделочному камню в Эрмитаж и на таможеню.

В последние годы жизни подолгу не появлялась в институте из-за болезней. Однако продолжала намечать планы своей работы.

Умерла Попугаева 19 сентября 1977 года. Пошла в конце рабочего дня купить своим домашним “чего-нибудь вкусенького”, попросила Соловьеву подождать. И рухнула на углу Лахтинской улицы и Большого проспекта Петроградской стороны: закупорка и разрыв аорты...

Крупным алмазам дают имена. Один из них, весом в 29,4 карата (около 12 мм в поперечнике), назван в ее честь. На “Зарнице” поставлен столб с текстом ее записки. Улицы в алмазных городах Удачном и Айхале носят ее имя. В Якутии вынашивается мысль о памятнике ей.



Памятник Ларисе Попугаевой. Автор монумента —



Памятник перед отправкой в Якутию. (Фрагмент)

(журнал «Нева», magazines.russ.ru, использованы иллюстрации сайтов: geo.web.ru, vokrugsveta.ru, spbumag.nw.ru, fototerra.ru, webois.org.ua, diamanters.ru, forum.faleristika.info)



Обращение к читателям

В последнее время ощущается острая нехватка научно-популярной и образовательной литературы по химии. Качество того, что все-таки есть, часто оставляет желать лучшего. **Журнал Химия и Химики** является попыткой частично восполнить этот пробел. Мы считаем, что издание для химиков должны делать химики. Основной задачей журнала является популяризация химии и свободное распространение знаний. Кроме чисто химической направленности в значительной мере уделено внимание и другим наукам.

Материалы, публикуемые в журнале, берутся из любых доступных и легальных источников. Журнал полностью некоммерческий, следовательно, редакция не имеет возможности выплачивать авторам гонорары. В то же время, мы обязательно указываем автора(ов) и/или источник материала (если это является возможным). С другой стороны, свободное распространение журнала не только разрешается, но и приветствуется. Никакая реклама (в явной форме) на страницах журнала не допускается. При использовании материалов журнала не забывайте делать ссылки.

Желающие направить для журнала статьи, отзывы пожелания или замечания могут сделать это по адресу:

chemistryandchemists@gmail.com.

Редакция гарантирует сохранение авторства и согласование возможных правок. В то же время, редакция не обязательно разделяет точку зрения автора и не несет ответственности за содержание опубликованных материалов.

Следующие выпуски журнала будут выходить по мере накопления материала без строгого соблюдения периодичности.

С уважением,

к.х.н. В.Н. Витер.

Редакторы:

В.Н. Витер

А.В. Зубко

окончательный вариант – **Киев, 1.12.2008 г.**