

И.А. Леенсон

Чет или нечет?

**Занимательные очерки по
химии**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
И11

И11 **И.А. Леенсон**
Чет или нечет?: Занимательные очерки по химии / И.А. Леенсон – М.: Книга
по Требованию, 2024. – 176 с.

ISBN 978-5-518-13939-8

ISBN 978-5-518-13939-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Глава 1

ЭКА НЕВИДАЛЬ!

Как-то один начинающий химик заявил своему учителю, что намерен взяться за разрешение одного трудного и запутанного вопроса, над которым безуспешно ломали головы многие известные ученые. Однако умудренный опытом наставник считал, что так начинать свой путь в науку не стоит. «Вы достигнете большего, – сказал он, – если станете изучать какую-нибудь хорошо известную реакцию или вещество, исследованное до вас, как говорится, вдоль и поперек. Приложите все ваши способности, и вы, несомненно, получите ценные для науки результаты». Такой подход действительно часто оказывается плодотворным. Ведь даже в хорошо знакомых, казалось бы, рудах обнаруживали новые химические элементы.

В этой главе рассказывается о некоторых хорошо известных и встречающихся в быту веществах. Но и самые простые химические соединения зачастую таят в себе массу неожиданностей.

ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ

Поваренная соль... Что в ней может быть необычного? Любой школьник знает, что поваренная соль – это хлорид натрия, который хорошо растворим в воде и образует бесцветные кристаллы кубической формы. Но вот перед нами хорошо ограненный октаэдр красивого сине-фиолетового цвета. Трудно поверить, что это тоже поваренная соль. И все-таки...

Однако все по порядку. Начнем с формы кристаллов. Для многих веществ она нередко зависит от того, в каких условиях эти кристаллы получены. Если раствор хлорида натрия испаряется на морозе, то образуются не кубики, а шестиугольные пластинки дигидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании эти кристаллы мутнеют и распадаются с выделением кубиков NaCl . Дигидрат можно получить и по-другому – охлаждая до -15°C насыщенный при комнатной температуре раствор соли. Именно так впервые получил это соединение русский химик Т. Е. Ловиц в 1792 г. При этом дигидрат хлорида натрия получается как в виде шестиу-

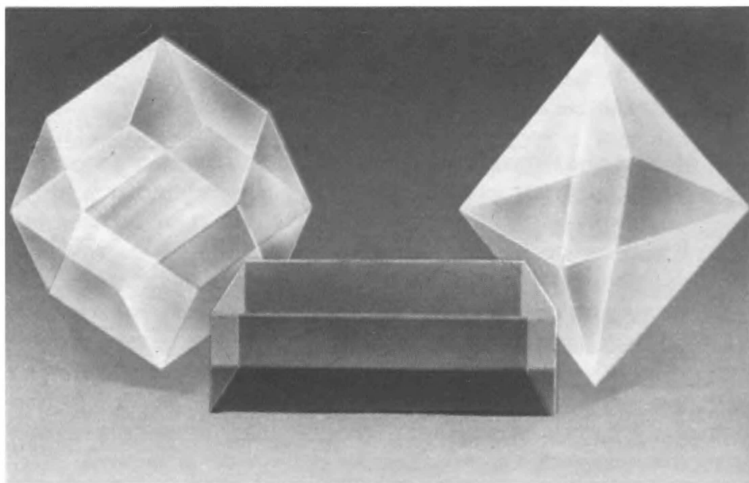


Рис. 1. Кристаллы поваренной соли: октаэдр, выращенный из раствора NaCl , содержащего 0,1% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,5% H_2SO_4 (справа); ромбододекаэдр, полученный в результате периодического изменения температуры насыщенного раствора NaCl (слева); сине-фиолетовый кристалл каменной соли, изменивший свою окраску при прокаливании в парах натрия (в центре)

гольных пластинок, так и в виде призматических игольчатых кристаллов.

Дигидрат легко получить зимой, выставив рассол во двор или на балкон. Наилучшая концентрация раствора для получения дигидрата — от 23,3 до 26,3%.

Безводный хлорид натрия тоже образует кристаллы разной формы. Давно известно, что некоторые примеси могут изменить кристаллическую форму вещества, выделяющегося из раствора. Когда же получают солевые октаэдры? Для этого надо выращивать кристаллы поваренной соли из насыщенного водного раствора NaCl , содержащего примеси мочевины, буры или некоторых других соединений. А иногда под микроскопом можно заметить и 20-гранные кристаллы — комбинацию октаэдра и додекаэдра (рис. 1).

Почему же хлорид натрия в присутствии небольшого количества добавки изменяет свою излюбленную кубическую форму? В кубическом кристалле все грани растут с одинаковой скоростью. Но некоторые вещества образуют с хлоридом натрия непрочные соединения, которые и изменяют условия роста кристаллов. Вот и получается необычная для данного вещества кристаллическая форма.

Обычные бесцветные кристаллы NaCl тоже не всегда устроены просто: они зачастую имеют внутри полости, заполненные раствором, из которого соль выкристаллизовалась. Чем крупнее кристаллы, тем больше в них жидкости, ее масса может превышать 3% от массы кристаллов. Поэтому совершенно сухая с виду поваренная соль, особенно крупная, трещит и «разбрызгивается», если ее бросить на горячую сковороду: вскипающая вода «взрывает» кристаллы. По этой же причине трещат и сырые дрова в печке.

Химики умеют изменять не только форму, но и цвет кристаллов.

Как, например, получить синюю соль? Оказывается, не так трудно, причем окрашена она будет не только с поверхности, но и во всем объеме. Для окрашивания соли достаточно сильно нагреть кристаллы хлорида натрия с небольшим количеством металлического натрия. В реакционный сосуд не должен проникать воздух, иначе натрий просто сгорит.

При высоких температурах натрий (который находится в расплавленном, а частично – в газообразном состоянии) растворяется в твердом хлориде натрия, что и приводит к окрашиванию соли. Но как же металл может растворяться в соединении с ионной кристаллической решеткой?

Процесс этот очень интересен. При высокой температуре атомы Na легко проникают в ионную решетку NaCl, теряя электроны и превращаясь в катионы Na^+ . Эти катионы достраивают кристаллическую решетку, занимая в ней те узлы, где по каким-либо причинам отсутствуют ионы Na^+ . Таких дефектов в любом реальном кристалле множество. А куда деваются электроны? В целом кристалл должен быть электронейтральным, поэтому электроны остаются в кристалле. Они располагаются в тех узлах решетки, где по всем правилам полагается быть анионам Cl^- . Узлы ионной решетки, занятые электронами, называются F-центрами (от немецкого *Farbe* – цвет). Кристалл с F-центрами окрашен в желто-коричневый цвет. Недостаток анионов хлора невелик: на тысячу анионов Cl^- приходится не более одного F-центра. Это означает, что в 1 см^3 кристалла избыток ионов Na^+ составляет 10^{19} . При охлаждении такого кристалла происходит сближение F-центров, свободным электронам становится энергетически выгоднее связаться с ионами Na^+ . В результате образуются коллоидные частицы натрия диаметром от 1 до 5 нм. Они содержат от 10 до 1000 атомов натрия и поглощают свет в основном в желто-оранжевой

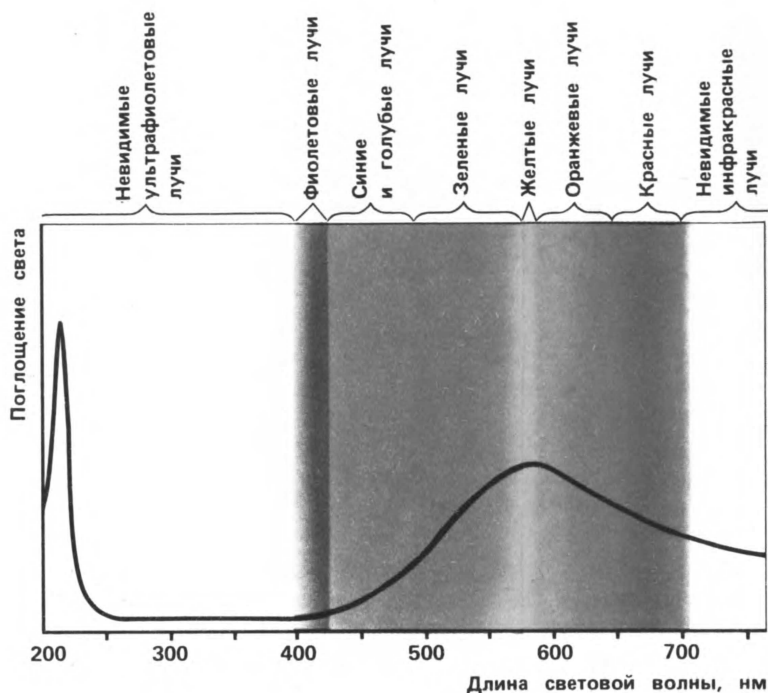


Рис. 2. Спектр поглощения синего кристалла NaCl. Узкая полоса слева находится в ультрафиолетовой части спектра и не влияет на окраску. Широкая полоса в видимой области показывает, что при освещении белым светом вещество поглощает в основном зеленые, желтые, оранжевые и красные лучи, а пропускает лучше других фиолетовые, синие и голубые; этим и определяется его окраска. Приведенное на рисунке соотношение цвета и длины волны в некоторой степени условно: цвета в радуге плавно переходят один в другой

области спектра. Благодаря этим коллоидным частицам кристаллы и приобретают красивый сине-фиолетовый цвет.

Пожалуй, самое любопытное происходит при растворении такой соли в воде: цвет внезапно исчезает. Это выглядит как фокус – синие кристаллы дают совершенно бесцветный раствор.

Природная каменная соль (галит) тоже бывает окрашена в голубой, синий или фиолетовый цвет. И в этом случае окраска обусловлена присутствием следов металлического натрия. Но здесь свободные электроны, необходимые для

реакции $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$, появились по совсем иной причине – под действием излучения, которое сопровождает радиоактивные превращения в земной коре.

Соль бывает не только синей. В южных районах нашей страны есть озера, в которых осаждается поваренная соль... красного цвета. Мало того, она иногда имеет еще отчетливый ароматный запах. Это редкое явление нашло отражение и в названиях некоторых озер, расположенных в низовьях Волги: Розовое, Красное, Малиновское. Добывали здесь красную соль еще в позапрошлом веке. Екатерина II любила поражать иностранных гостей, приказывая подавать к столу пахучую розово-фиолетовую соль. Иностранцы дивились и ели экзотическую соль, густо приправленную микробами! Действительно, впоследствии было выяснено, что виновниками окраски и запаха соли чаще всего являются микроорганизмы, которые не могут жить без соли. Их так и называют: галлофилы, т.е. «любители соли». Понятно, что сейчас эту соль в пищу не употребляют.

Поваренная соль известна человеку с незапамятных времен, и название ее сходно во многих языках (латинское *sal*, французское *sel*, немецкое *Salz*, английское *salt*). В честь соли названы многие города, реки и озера: Солигорск, Соликамск, Сольвычегодск, Сольцы, Усолка, Усолье и многие другие в нашей стране, река Зальцах и родина Моцарта Зальцбург в Австрии, озеро Солтон-Си и Солт-Лейк-Сити в США – таких примеров на географической карте можно найти множество, и вряд ли какое-либо другое вещество способно соперничать в этом отношении с поваренной солью. И это не удивительно: без соли нет жизни. Взрослому человеку при нормальном питании необходимо получать в день около 10 г хлорида натрия. Недостаток соли (как, впрочем, и ее избыток) пагубно сказывается на здоровье. Полагают, например, что массовая гибель наполеоновских солдат, особенно раненых, при их отступлении из Москвы была обусловлена нехваткой поваренной соли в пище.

У древних народов нередко бывали войны из-за соляных источников. У римлян ни одно жертвоприношение не обходилось без соли. А римские легионеры времен Цезаря часть жалованья получали солью. Крестоносцам в средние века тоже часто платили не золотом или серебром, а солью (отсюда, кстати, английское *salary* – жалование). Соль заменяла деньги во многих странах. В Китае XIII века, как свидетельствует Марко Поло, из каменной соли изготавливались и сами монеты. И даже в 1927 г. в Эфиопии, по свидетельству ака-

демика Н. И. Вавилова, соль еще заменяла крупные деньги, а красный перец – мелкие...

У всех народов соль – символ гостеприимства, верности, радушия. Хлебом-солью встречают самых дорогих гостей. И наоборот, просыпать соль означало по древним поверьям навлечь на себя гнев богов. Вспомните знаменитую картину Леонардо да Винчи «Тайная вечеря»: один из апостолов, Иуда, неловким движением левой руки опрокидывает солонку.

Конечно же, здесь названы далеко не все необычные или малоизвестные свойства хлорида натрия. Он, например, в неводных средах образует коллоидные растворы желто-красного цвета. Даже знакомый каждому вкус соли и тот непостоянен. В присутствии сахара или при повышенной температуре соленый вкус поваренной соли ослабляется, а в присутствии кислот – усиливается.

Кстати, из раствора, содержащего хлорид натрия и глюкозу, легко выделяются красивые кристаллы $\text{NaCl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Редкое сочетание соленого и сладкого!

ПОЗОЛОТА

Каждый видел позолоченные предметы. Хотя бы блюдца с золотой каемкой. Но все ли знают, как наносят позолоту?

Речь будет идти только о настоящей, неподдельной позолоте. Единого способа ее получения нет. Одно дело покрыть золотом корпус часов, совсем другое – вернуть изначальный блеск куполу собора. Золотят электрические контакты в точных приборах и детали искусственных спутников, интегральные цепи микросхем и музыкальные инструменты. Много ли на все это уходит золота? Пленка золота, конечно, очень тонкая. Однако золото по плотности ($19,3 \text{ г/см}^3$) занимает одно из первых мест среди всех металлов, и даже такой тяжелый металл, как свинец, вдвое легче его. Поэтому пусть не покажется слишком удивительным тот факт, что при изготовлении деталей космического корабля «Колумбия» было израсходовано более 40 кг золота.

Самый древний способ золочения – оклеивание предметов тончайшей золотой фольгой, иногда в несколько слоев. Золото – исключительно пластичный металл. Из маленького золотого шарика радиусом менее 2 мм можно вытянуть тончайшую проволоку длиной в целый километр. Не удиви-

тельно, что небольшой кусок золота можно расплющить в лист огромной площади. Золотобойное мастерство – искусство получения тончайших золотых листков – очень древнее и упоминается еще Гомером. В Древнем Египте золотой фольгой покрывали носилки фараонов, сделанные из дерева. Такие носилки были легкими, а выглядели так, как будто сделаны из чистого золота. По свидетельству Плиния Старшего, древнеримские мастера из одной унции (27,3 г) золота могли получить 750 квадратных листков шириной «в четыре пальца». Если принять, что площадь такого листка равна 50 см^2 , то можно рассчитать, какой толщины были листки, описанные Плинием. Получается чуть меньше 4 мкм.

Этот способ золочения широко применялся в Киевской Руси с X–XI вв. В России так золотили железные или медные главы церквей, крыши, шпили дворцов. Толщина применяемых для этой цели золотых листков составляла несколько микрометров, но уже в XIX в. мастера умели готовить золотую фольгу толщиной 0,1 мкм.

Технология изготовления тончайших листков золота в общих чертах сохранилась до настоящего времени. Сначала тонкую золотую ленту режут на квадратики и складывают стопкой по 200 штук, прокладывая листками пергамента большего размера. Стопку кладут на гладкую гранитную плиту и бьют по ней с полчаса молотком. Когда линейные размеры квадратиков удваиваются, а толщина соответственно уменьшается в 4 раза, их разрезают на 4 части и получают уже 800 листков толщиной примерно с лист бумаги. Этот начальный этап работы теперь обычно заменяют прокаткой золота в вальцах. А дальше листки золота снова перекладывают в стопку, но на этот раз вместо пергамента берут «плёвку» – особо выделанную внутреннюю оболочку из толстых бычьих кишок. Стопку зажимают специальным прессом и снова бьют на гранитном камне; при этом стопка так разогревается, что если плёвку заранее как следует не просушить, то оставшаяся в ней влага закипает. Когда золото расплющится настолько, что начнет выступать из-под плёвки, стопку разбирают, каждый листок снова разрезают на четыре части, и все начинается сначала.

Как видим, работа тяжелая и утомительная. Чего стоит только перекладывание тысяч золотых листков: пальцами их не возьмешь – порвутся, поэтому мастер действует кисточкой, помогая себе легким дуновением. Зато фольга получается замечательной, совершенно равномерной по толщине. Такой фольгой недавно заново оклеили 72-метровый

шпиль ленинградского Адмиралтейства. Если сплавить все золото, израсходованное на покрытие шпиля, то получится шар радиусом около 3 см и массой 2 кг.

Интересно проследить, как изменяется цвет золота в зависимости от толщины его слоя и структуры поверхности. Кусок металла или гладкая пластинка окрашены в знакомый каждому желтый цвет чистого золота. Тонкий золотой порошок имеет цвет от темно-фиолетового до красного, а расплавленное золото зеленое.

Очень тонкие пленки золота пропускают свет. Еще Майкл Фарадей наблюдал цвет пленки золота толщиной около 0,1 мкм; в отраженном свете такая пленка желтая, а в проходящем – сине-зеленая. Опыт Фарадея можно легко повторить. Надо взять стеклянный стакан с золотым ободком и посмотреть через него на яркий свет (лучше через увеличительное стекло). Еще более тонкие пленки кажутся почти бесцветными в отраженном свете и розово-красными – в проходящем. В настоящее время самая тонкая золотая фольга (ее получили в 1983 г.) имеет толщину 0,025 мкм; в такой фольге менее 200 атомных слоев золота. А можно ли получить еще более тонкие пленки? Можно.

Самые тонкие пленки золота и других металлов получают методом вакуумного напыления. Золото кипит при температуре 2880 °С, однако для получения напыленного слоя совсем не обязательно доводить золото до кипения. В вакууме золото испаряется и при значительно более низких температурах, которые получают с помощью электропечи. Пары золота осаждаются на холодной поверхности, образуя сплошную золотую пленку толщиной в несколько атомных слоев. Такую пленку просто не увидеть невооруженным глазом. Для чего же она нужна?

Метод напыления золота (и других тяжелых металлов) на поверхности различных веществ в вакууме используется для изучения этих поверхностей. Например, если в высоком вакууме расколоть кристалл хлорида натрия, то зеркальная поверхность скола будет выглядеть абсолютно гладкой даже под электронным микроскопом. Но стоит осадить на этой поверхности пары золота, как мельчайшие кристаллики металла, выросшие на микроскопических дефектах поверхности – гранях, сколах, сделают контрастными, отчетливо заметными под микроскопом тончайшие детали рельефа. Такой метод исследования поверхностей, позволяющий обнаружить неоднородности на атомном уровне, называется декорированием (рис. 3).

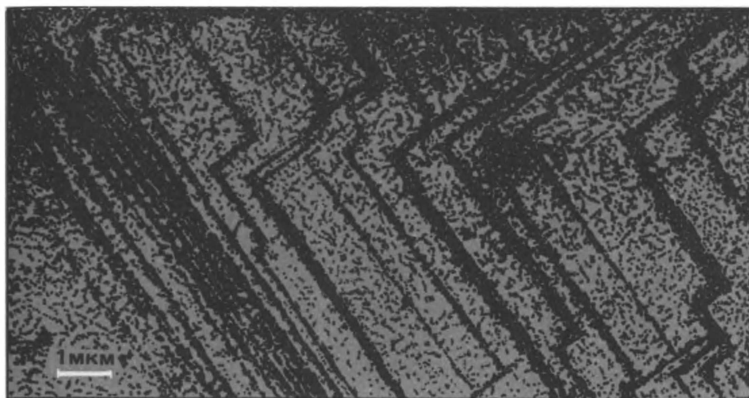
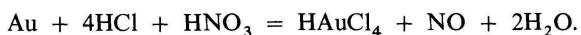


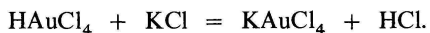
Рис. 3. Поверхность скола хлорида натрия, декорированная золотом

Если пары золота осадить на стекле, то на нем можно получить тончайшую прозрачную пленку. Этой пленкой можно покрывать стекла в кабинах и пассажирских салонах самолетов. Пропуская ток через такую «позолоту», можно полностью исключить обледенение стекол на больших высотах, где очень холодно.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота. Это свойство используется при нанесении позолоты на фарфор, фаянс, стекло. Способов существует много. Давно известен, например, такой. Сначала золото растворяют в царской водке с избытком хлороводородной кислоты:



Образующуюся золотохлороводородную кислоту переводят в комплексную соль – тетрахлороаурат калия:



С помощью этой соли получают сложное органическое соединение, содержащее золото (так называемое «жидкое золото»). Раствором «жидкого золота» можно расписать чашку или вазу, и после прокаливании на них появится красивый золотой узор.

Всем, кажется, хорош этот способ, но есть у него и недостатки: не так просто приготовить «жидкое золото», а главное – далеко не всегда изделие может выдержать высокую температуру. Сейчас созданы более совершенные химиче-

ские способы осаждения золота, позволяющие обходиться без обжига и получать позолоту хорошего качества при температуре ниже 100 °С: ведь золото, как и серебро, очень легко восстанавливается из растворов его соединений. Но если просто опустить в раствор соли золота, например, железный гвоздь, то реакция будет идти, а позолоты не получится: золото выделится в виде рыхлого порошка. Кроме того, в присутствии многих восстановителей золото вообще не дает осадка, а переходит в коллоидное состояние. Поэтому ученые много работали над тем, чтобы подобрать условия, при которых золото осаждалось бы в виде прочного и красивого покрытия. Например, фирма «Дюпон де Немур» разработала такой метод: комплексное соединение золота(I) $\text{AuCl} \cdot (\text{CN})_3$ растворяют в спирте, подкисленном хлороводородной кислотой, подогревают этот раствор до 80 °С и погружают в него изделие. Спустя 2 ч позолота готова, остается только промыть изделие водой, ополоснуть ацетоном и высушить. Таким простым способом, как оказалось, можно наносить позолоту на алюминий, медь, свинец, никель, платину, серебро, вольфрам, сталь, некоторые сплавы, а также на пластмассы и керамику.

Для золочения металлов и сплавов используют также щелочные растворы, содержащие цианидный комплекс золота и гипофосфит натрия. Для осаждения золота на неметалл изделие опускают в ванну, содержащую хлорид золота, щелочь и восстановитель (например, глюкозу или формальдегид – как в реакции серебряного зеркала), а затем высушивают.

Из множества существующих способов золочения, пожалуй, самый распространенный – электрохимический. Как правило, в качестве электролита используют комплексные соединения золота. Уже полтора века назад некоторые ювелиры получали блестящие золотые покрытия электролизом аммиачных комплексов золота. Сейчас разработаны десятки рецептур, но чаще всего используют цианидные комплексные соединения. Золото в таких электролитах может находиться в виде двух комплексов – одновалентного золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и трехвалентного $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Комплекс трехвалентного золота обычно получают при добавлении раствора цианида калия к раствору $\text{K}[\text{AuCl}_4]$. Иногда применяют и такой способ. Сначала из раствора хлорида золота(III) осаждают аммиаком «гремучее золото» – желтый порошок, имеющий приблизительный состав $\text{Au}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3$, который в сухом виде очень неустойчив. Поэтому осадок не