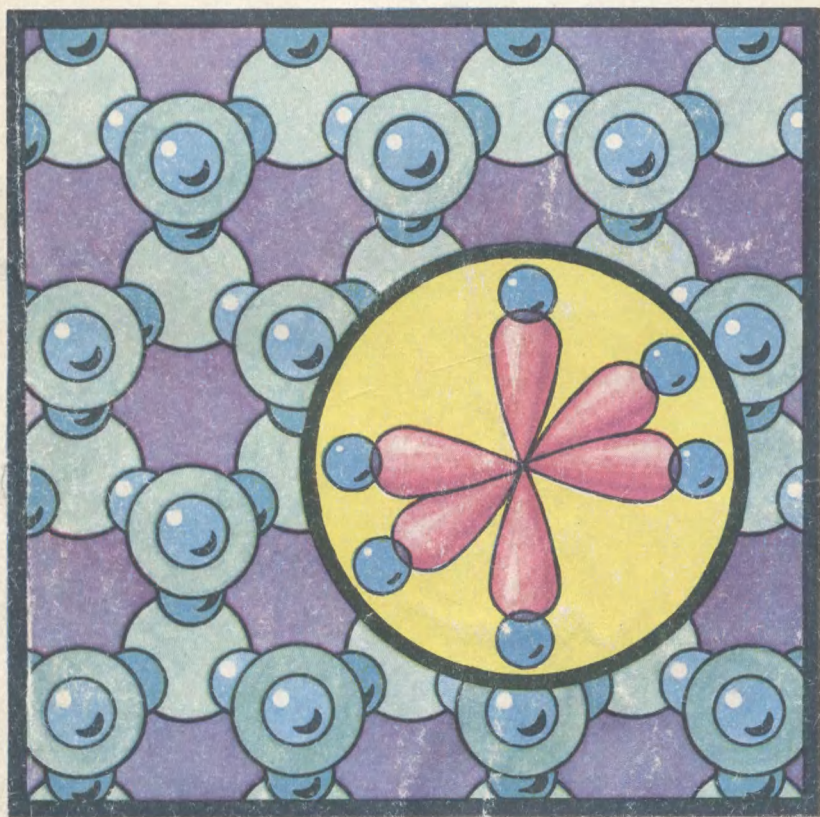


М И Р  
знаний

Г.Н.ФАДЕЕВ

# Химия и цвет



МИР ЗНАНИЙ

---

Г. Н. ФАДЕЕВ

# Химия и цвет

Книга для внеклассного чтения  
IX—X класс

---

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1977

**Фадеев Г. Н.**

- Ф15** Химия и цвет. Книга для внеклассного чтения.  
IX—X кл. М., «Просвещение», 1977.  
159 с. с ил. (Мир знаний).

Понять, как устроены молекулы окрашенных веществ и отчего зависит их цвет, поможет эта книга, рассчитанная на учащихся IX—X классов средней школы. В ней раскрывается существо окраски и цвета веществ с точки зрения их химической структуры и химических свойств, а также показана роль цветных молекул в биологии, химической технологии, аналитической химии и в явлениях, с которыми учащиеся сталкиваются в повседневной жизни. Автор рассматривает практическое применение цветных веществ в различных областях техники.

Ф  $\frac{60601-582}{103(03)-77}$  260—77

54

## О РОЗОВОМ КОНЕ, ГОЛУБОЙ КРОВИ И КРАСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Знаменитые строки, принадлежащие перу великого  
русского поэта Сергея Есенина

Словно я весенней гулкой ранью  
Проскакал на розовом коне...

долгое время казались лишь великолепным поэтическим образом, не имеющим никакого реального основания. Всем известно, что розовых лошадей в природе не бывает. Однако на самом деле это факт, который не ускользнул от точного взгляда поэта. На рассвете, когда не само солнце, а лишь его лучи появляются над землей, «алый свет зари» окрашивает белые цвета в нежные розовые тона. Отражаясь от белой поверхности, «красные» лучи, преобладающие в потоке света, вызывают ощущение розового или красноватого цвета. Такова одна из особенностей восприятия нами красочного мира.

Значит, цвет зависит не только от того, как окрашено вещество, но и от того, как оно освещено. Ведь цвет у вещества мы различаем лишь в том случае, когда на него падает луч света. В темноте все кажется черным. Следовательно, чтобы разобраться в природе цвета, надо помнить свойства световых лучей.

Обстоятельства совсем другого характера убеждают нас в том, что выражение «голубая кровь» может иметь не иносказательный, а самый прямой смысл. Кровь рыб, выловленных в море, ничем не отличается по цвету от крови других крупных живых существ. Но в глубинах океана обитают существа, в теле которых действительно кровь

голубого цвета. Одними из таких представителей являются голотурии. В пигменте, обеспечивающем цвет крови, у них вместо железа содержится ванадий. Именно его соединения придают голубую окраску жидкости, содержащейся в голотуриях. В тех глубинах, где они обитают, кислорода в воде очень мало и им приходится приспосабливаться к таким условиям. Возникают в организмах соединения, которые «работают» совершенно иначе, чем у обитателей воздушного окружения. Структура образовавшихся соединений определяет и цвет.

Садоводов и цветоводов трудно удивить необычностью окрасок цветов и листьев. Черные тюльпаны, голубые розы и самые разнообразные оттенки сирени можно видеть на всех выставках цветов. И все же листья имеют зеленый цвет (так как в них образуется хлорофилл), однако не у всех растений. Вам могут перечислить целый ряд таких, у которых листья имеют другой цвет: лиловый, фиолетовый, красный или смесь оттенков незеленого цвета. Процессы, происходящие в листьях этих растений, приводят к образованию не только зеленого хлорофилла, но и химических структур, преобладающих в них и придающих необычный цвет, казалось бы, обычным листьям. Как тут не вспомнить другие есенинские строки:

Ягненок кудрявый — месяц  
Гуляет в голубой траве...

Ответить на вопросы, как и почему возникает цвет, как связана внутренняя структура молекул, обуславливающая окраску, с цветом вещества, поможет данная книга. В ней излагаются основы учения о возникновении цвета, причины изменения цвета вещества в твердом состоянии, в тех или иных соединениях, в смесях и растворе. Особое внимание уделяется рассказу о важности тех или иных особенностей окрашенных веществ для деятельности людей.

Никого уже сейчас не удивляют краски, светящиеся в темноте, цветные кинофильмы и цветная фотография, ткани необычных расцветок. Давно ли мы перестали смотреть на цветной телевизор как на сказочное чудо? Современная наука и техника каждодневно дарят нам осуществление того или иного стремления человека к красоте, яркости и цвету. Успехи химического производства, достижения в целом ряде смежных дисциплин: биологии,

физики, медицине, а также действие полупроводников и оптические процессы в лазерах невозможно понять без знания основ взаимодействия света с молекулами, результатом которого является цвет.

Цель книги — рассказать о том, как устроены молекулы, несущие цвет, рассмотреть подробно под действием каких тех или иных условий молекулы обретают окраску и могут менять ее. Ведь это зависит как от строения молекул, так и от окружающей среды и внешнего воздействия.

Цвет, так же как и практически каждое крупное явление природы, имеет особенности, относимые нами к различным областям естествознания. Подробно останавливаясь на химической сущности цвета, нельзя, однако, не вспомнить тех уроков физики, на которых рассматривались свойства светового луча, спектр и другие явления, относящиеся к проблеме цвета, уроки биологии, связанные с особенностями зрения. Ведь цвета, которые мы воспринимаем, есть результат нескольких процессов:

1) взаимодействия электромагнитных колебаний, из которых состоит световой луч, с молекулами вещества;

2) избирательного поглощения, обусловленного особенностями структуры молекул, обладающих цветом, тех или иных световых волн;

3) воздействие лучей, отраженных или прошедших через вещество, на сетчатку глаза или на оптический прибор, способный различать цвет.

Поэтому книга начинается с изложения основных свойств света и законов его взаимодействия с веществом. Без света все кажется темным. Однако видимый свет — это лишь небольшая часть общего потока электромагнитных волн, доступная непосредственному наблюдению человеком. Цвет может возникать и в том случае, когда поток падающих на вещество электромагнитных волн не воспринимается глазом. Так, некоторые краски и ткани начинают принимать разные порой фантастические расцветки, когда на них действует ультрафиолетовое излучение. Электроны, поглощающие энергию падающих лучей, начинают отдавать ее в виде волн другого диапазона, воспринимаемых человеческим глазом.

Состояние электронов в молекуле — вот основа для объяснения цвета. Подвижность электронов, их способность переходить с одного энергетического уровня на другой, перемещаться от одного атома к другому — все это

создает возможность появления цвета. Современная химия строится на представлениях о двойственной природе электрона: корпускулярной и волновой. Именно поэтому необходимо было детально разобрать представления об электронном строении неорганических и органических молекул. Рассматривая в дальнейшем процессы появления и исчезновения цвета, неоднократно приходится возвращаться к энергетическому состоянию электронов в конкретной системе атомов и молекул.

Только на электронном уровне становятся понятны принципы учения о цвете. Пользуясь ими, можно успешно рассмотреть и появление окраски у бесцветной соли при ее растворении в воде или других растворителях, «выгорание красителя» под действием солнечного света, действие индикаторов и цветовых определителей температуры — «цветных градусников». Красители и краски не только украшают нашу жизнь, но и помогают в технике и различных отраслях народного хозяйства, защищают металлы от разрушения, делают более прочными изделия из полимеров и стекла, охраняют нас от вредных веществ, сигнализируя своей окраской об опасности заражения вредными веществами. Они находят самое разнообразное применение не только в химии, но и химической технологии. В медицине цветные реакции помогают вовремя обнаружить болезни, светящиеся красящие вещества помогают следить за приборами в полумраке кабины автомобиля, в космическом корабле и на капитанском мостике океанского лайнера, пересекающего в любую погоду безбрежный океан.

## РАДУГА ВИДИМАЯ И НЕВИДИМАЯ

### Палитра древних художников

**Н**еожиданно перед изумленным взором подземных путешественников из темноты возникли необыкновенные рисунки. На стене пещеры были нарисованы мощные бизоны, легконогие олени и хрупкие лани. Более всего поражало то, что эти изображения были цветные. Вскоре после этого открытия пещера Альтамира в испанской провинции Сантандер вошла в число наиболее замечательных мест земного шара. С тех пор вот уже целый век (рисунки обнаружены в 1876 г.) альтамирская пещера — цель паломничества многочисленных туристов со всех концов света. Влечение к ней объясняется тем, что настенная живопись пещеры от зарисовок древнего человека в других точках планеты отличается своей древностью. Это наиболее древняя доисторическая живопись, выполненная в красках. Творения принадлежат художнику времен палеолита. Несмотря на ограниченный набор красок, в качестве которых послужили уголь, мел, цветная глина и некоторые «цветные земли», живопись в пещере Альтамира важна для нас как свидетельство извечного, постоянного стремления людей изображать мир в цвете, в красках.

Поначалу палитра красок первых художников была небогата и расширялась очень медленно. Однако уже 4000 лет назад в Египте имелось по крайней мере четыре разновидности красных красителей: прокаленная охра, киноварь и органические — индиго и пурпур. Изучение древних памятников показало, что, кроме красного, египтянам были известны синие и зеленые красящие вещества. Их изумляющая наших современников невыцветает-



мость объясняется тем, что в большинстве своем это были либо оксиды, либо соли, т. е. наиболее устойчивые естественные (природные) образования. Именно в такие формы самопроизвольно стремятся перейти металлы, соединения которых составляли основу древних составов.

По данным тщательных исследований, синий краситель представлял собой тонкоизмельченное медное стекло. Оно отличается не только стойкостью к свету, но и к действию кислот и щелочей. Зеленый пигмент на основе меди был, по-видимому, медянкой — ацетатом меди. Вполне возможно, что в качестве еще одного зеленого красителя служил оксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Темно-синяя глазурь того времени, безусловно, содержала в качестве красящего вещества оксид кобальта, — то вещество, которое и сейчас используют при варке стекла, чтобы сделать его синим.

На Руси летописцы, художники и переписчики рукописей к XI в. располагали основательным ассортиментом для раскрашивания заглавных букв и заставок. В древнейших памятниках русской письменности — «Остромирово евангелие» (1056—1057), «Изборник Святослава» (1073) и других — уже встречаются и красная киноварь, и свинцовые белила, и медянка, и ультрамарин, и немало было красящих составов на органической основе. Древнерусским мастерам были известны и способность красок менять цвет. Так, учитывалось свойство киновари чернеть под действием света. В одной из древних церковных рукописей мы читаем: «...а киноварем писать внутри церкви, а извне не писать, потому что почернеет». Знали они и о токсичности некоторых пигментов. Встречается даже целая «статья» на эту тему: «Чем помогать себе от ядов, имеющих происхождение от меди и яри».

По мере увеличения цветовой гаммы одновременно накапливались сведения и о самых главных свойствах красящих веществ: взаимодействии со светом, изменении цвета, усилении или ослаблении оттенков и др. Однако объяснение того, как возникает цвет, относится к значительно более поздним временам. Для того чтобы разобраться в природе цвета, необходимо было выяснить в первую очередь, что такое свет. Первая научная попытка исследования света принадлежит английскому физiku и химiku Исааку Ньютону, впервые выдвинувшему вместо существовавших до этого чисто умозрительных теорий гипотезу, основанную на наблюдении и эксперименте.

## Спектр солнечного луча

Сколько радости и детям, и взрослым доставляет радуга, появляющаяся на небе после теплого летнего дождика. Невозможно без необычного приятного волнения смотреть на огромную дугу в полнеба, охватывающую своим кольцом, кажется, всю землю.

Однако радуга появляется не всегда, а только в том случае, если Солнце стоит невысоко, а видеть ее можно лишь встав спиной к источнику дневного света — Солнцу. Солнечные лучи, отразившись в капельках воды, возвращаются к нам разноцветной радугой.

Великому английскому физiku Исааку Ньютону мы обязаны тем, что он научил людей получать искусственную радугу, пропуская солнечный луч через трехгранную призму. Оказалось, что белый свет представляет собой совокупность лучей разного цвета (рис. I) и его разложение при помощи призмы дает непрерывный спектр, цвета в котором постепенно переходят один в другой (рис. II). Нетренированный глаз не в состоянии найти в спектре границы даже основных цветовых интервалов, однако в школах Японии путем специальной тренировки достигается умение различать до 240 оттенков цвета. Примерно столько же различают и глаза опытных художников. Мы же, глядя на радугу, можем назвать, как правило, семь цветов: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый. Внутри участка спектра, соответствующего основному цвету, различаются оттенки одного из смежных (например, в желтом — оранжевый или зеленый). Цвет того или иного участка радуги, так же как и цвет любого окрашенного вещества, определяется той длиной волны, энергия которой преобладает в данном излучении (рис. 1).

Днем небо бывает голубым, но на закате кажется нам красновато-оранжевым. Цвет неба зависит от того, какая часть дневного солнечного света доходит до наших глаз. Как уже говорилось, солнечный луч содержит в себе все цвета радуги или световые волны различной длины. Не все они одинаково хорошо проходят через вещество. Часть из них задерживается молекулами или атомами вещества, а другие проходят почти беспрепятственно. Лучи с короткой длиной волны — голубые и синие — отражаются от молекул газов, из которых состоит воздух, и рассеиваются.

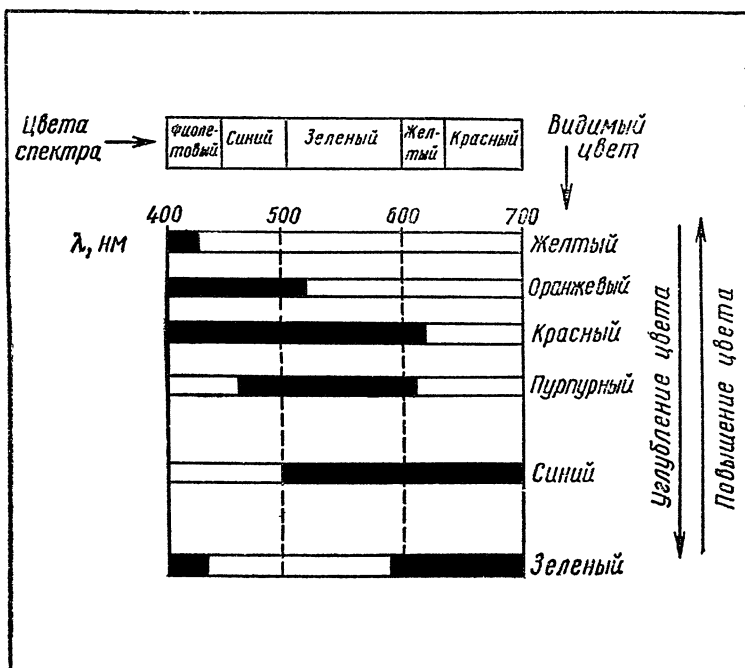


Рис. 1. Цвет связан с длиной волны излучения.

Их мы и воспринимаем как голубой цвет неба. Длинноволновые — красные и оранжевые — лучи довольно легко проходят через толщу воздуха, и на закате мы видим оранжевое солнце и почти такого же цвета небо. То же самое происходит и в случае других веществ, которые кажутся нам окрашенными. Если энергия световых волн всей видимой части спектра одинаково поглощается или отражается, то вещество кажется нашим глазам белым или бесцветным. Если же вещество пропускает или отражает преимущественно лучи определенных длин волн (рис. 1), то говорят, что оно окрашено в тот или иной цвет в зависимости от длины волн излучения, дошедшего до наших глаз.

Таким образом, то, что мы называем цветом, есть результат двух физико-химических явлений: процесса вза-

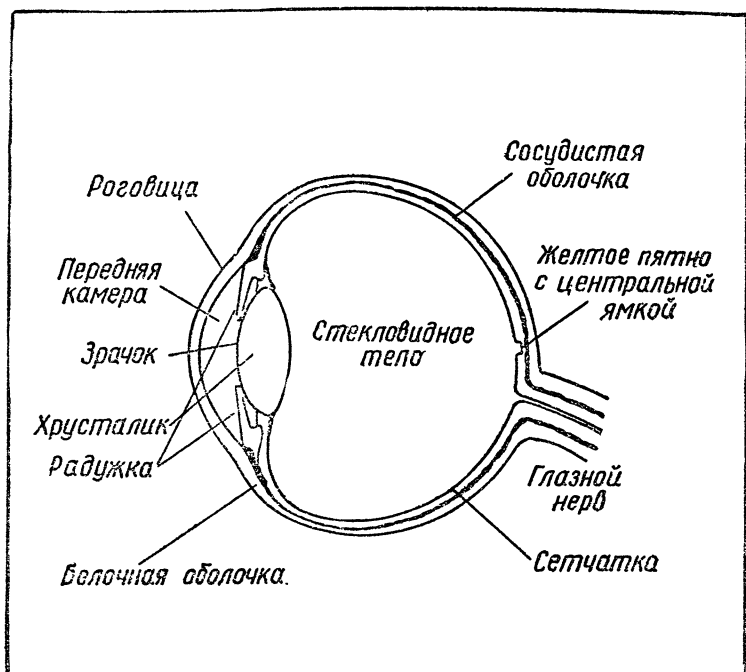


Рис. 2. Строение глаза человека.

имодействия света с молекулами вещества и воздействия волн, идущих от вещества, на сетчатку глаза. Окончание имеющегося в нем зрительного нерва состоит из палочек и колбочек (рис. 2). Волны светового электромагнитного излучения, воспринимаемые колбочками, вызывают то или иное цветовое ощущение. Цвет вещества, воспринимаемый нами, является дополнительным к тому цвету (т. е. к тем длинам волн), который поглотило вещество (табл. 1). В самом веществе (или в окрашенном соединении) за цвет «ответственны» электроны, а также колебания и вращения молекул и составляющих их атомов и атомных группировок.

В таблице приведен «цвет» поглощенного света и цвет вещества, в который оно нам кажется окрашенным. Обратите внимание, что каждой длине волны соответствует

Таблица 1

Цвет соединений имеющих одну полосу поглощения  
в видимой части спектра (при облучении дневным светом)

Длина волны полосы погло- щения, нм	Энергия, кДж/моль	Цвет поглощенного света	Цвет вещества
400—435	299—274	Фиолетовый	Желто-зеленый
435—480	274—249	Голубой	Желтый
480—490	249—244	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490—500	244—238	Голубовато-зеленый	Красный
500—560	238—214	Зеленый	Пурпурный
560—580	214—206	Желто-зеленый	Фиолетовый
580—595	206—200	Желтый	Голубой
595—605	200—198	Оранжевый	Зеленовато-голубой
605—750	198—149	Красный	Голубовато-зеленый

определенная энергия, которую эти волны несут. Чем короче длина волны, тем больше энергии при столкновении передает луч веществу.

Свет — это и волна и частица, которая получила название фотон или световой квант. Так можно подсчитать, какую энергию несет 1 моль квантов света той или иной длины волны  $\lambda$ .

Согласно соотношению Планка  $E = h\nu$ , или для моля  $E = h\nu N_A$  (где число частиц равно числу Авогадро  $N_A = 6,03 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>) — энергия пропорциональна частоте колебаний).

При замене  $\nu = c/\lambda$  соотношение Планка записывается так:

$$E = hcN_A \cdot 1/\lambda.$$

Подставив  $h = 6,6242 \cdot 10^{-27}$  эрг · с,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, получим:  $E = 1,197 \cdot 10^8 \cdot 1/\lambda$ .

1 моль квантов красного света несет  $\sim 160$  кДж, а фиолетовый свет около 280 кДж (на 1 моль квантов). Таким образом, изменение энергии света даже в том узком интервале длин волн, который воспринимается человеческим глазом, меняется почти в два раза. Если вещество способно поглощать только частицы одной определенной энергии, то этим однозначно определяется и цвет веществ.

ва, который будет являться дополнительным к поглощенному. Поглощенный цвет как бы «вычитается» из общего белого луча.

### Невидимые концы видимой радуги

Белый свет, или солнечный луч, содержит набор волн всех видимых цветов. Однако это лишь мизерная часть тех излучений, которые способны воздействовать на вещество и вызывать появление окраски или цвета. Наше зрение, хотя и является довольно тонким, не в состоянии воспринимать лучи короче 400 и длиннее 750 нм. Весь же набор электромагнитных колебаний, что должно быть вам известно из курса физики, простирается от радиоволн до сверхкоротких (рентгеновских и  $\gamma$ -лучей).

Из-за особенности человеческого глаза воспринимать электромагнитные колебания в довольно узком интервале весь обширный спектр от радиоволн до жесткого излучения условно делится на три вида. Не вдаваясь в более детальную классификацию, эти три участка грубо можно обозначить так: длиннее 750 нм — инфракрасное излучение (сюда входят радиоволны, тепловое излучение), от 750 до 400 нм — видимый спектр, короче — ультрафиолетовое излучение (рис. 3).

К сегодняшнему дню люди уже умеют преобразовывать невидимые лучи так, чтобы получилось изображение предметов в невидимых лучах. Наиболее широко известным примером использования рентгеновских лучей для

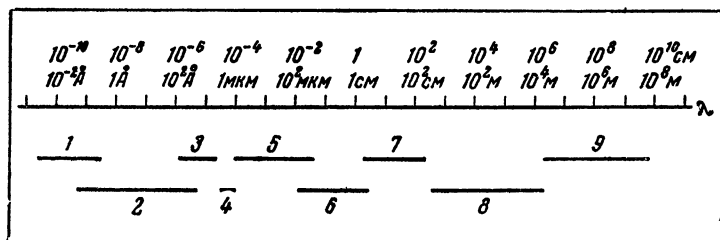


Рис. 3. Шкала электромагнитного излучения:

1 —  $\gamma$ -излучение; 2 — рентгеновские лучи; 3 — ультрафиолетовое излучение; 4 — видимая область; 5 — инфракрасное излучение; 6 — микроволновое излучение; 7 — ультракоротковолновое излучение; 8 — радиоволны; 9 — переменные токи.

этих целей является просвечивание в медицинском кабинете грудной клетки, желудка, рук или ног. Инфракрасное излучение земли можно зафиксировать на пленку, чувствительную к таким длинам волн. Затем после проявления по таким фотографиям судят, например, о наличии некоторых природных ископаемых. В некоторых случаях, рассмотренных ниже, удастся сразу же фиксировать то или иное невидимое излучение по появлению окраски или свечению веществ, молекулы которых меняют свое состояние под действием инфракрасных или ультрафиолетовых лучей.

С явлением возникновения цвета под действием невидимых излучений связаны флуоресценция и фосфоресценция. Термином «флуоресценция» обозначают явление, при котором вещество поглощает некоторые из падающих на него лучей и преобразует их в лучи с другими длинами волн. Так, например, урановое стекло поглощает синие лучи и в этот момент начинает светиться зеленоватым светом. Таким свойством обладают и некоторые красители: желтый раствор флуоресцеина или красный раствор эозина показывают зеленую флуоресценцию. Вследствие того что падающий пучок при прохождении через раствор ослабляется, флуоресценция отчетливее проявляется на поверхности раствора (на границе с заключающим его сосудом) с той стороны, на которую падает свет.

Особенности описываемого явления таковы. Оно продолжается все то время, пока на вещество падают вызывающие флуоресценцию лучи. Как только источник освещения удаляют, то и флуоресценция немедленно прекращается. При взаимодействии с падающим излучением тело испускает лучи более длинных волн, чем поглощенные. Так, если вещество поглощает ультрафиолетовые лучи, то обнаруживает голубую или синюю флуоресценцию. Это используют, например, в люминесцентных лампах (так называемые лампы дневного света). Пары ртути в них возбуждают ультрафиолетовые лучи, которые падают на флуоресцирующее вещество, покрывающее внутреннюю поверхность лампы, и вместо невидимых коротковолновых ультрафиолетовых лучей появляются видимые. Если в качестве вещества для покрытия взять соединения редкоземельного элемента самария, то появляется красное свечение. Соединение вольфрама кальция дает лучи видимого участка спектра, дополнительные к сине-зеленым.

Можно наоборот превратить видимый свет в невидимый. Если подобрать вещества, поглощающие красные лучи, то флуоресцировать они будут невидимыми инфракрасными — тепловыми.

Фосфоресценция — явление несколько другого плана. Вещества, способные флюоресцировать, светятся в темноте после того, как их некоторое время освещали. Они являются своеобразными аккумуляторами световой энергии. Хорошие флюоресцирующие составы светятся ярко в течение нескольких часов. Особенно склонны к этому сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, чувствительные к видимому свету. Сульфид же цинка светится под действием рентгеновских лучей и радиоактивного излучения. Причем оттенок свечения можно подобрать добавками некоторых тяжелых элементов. Следы меди дают желто-зеленое свечение, серебра — синее, а марганца — оранжевое.

Суть явлений флюоресценции и фосфоресценции состоит в том, что падающий свет взаимодействует с электронами молекул вещества и переводит их в возбужденное состояние. Электроны отдают свою энергию в виде флюоресценции или фосфоресценции.

### Избирательное поглощение света

Когда белый свет, падая на какое-либо твердое тело (например, на поверхность кристалла), полностью рассеивается им, то такое тело кажется нашему глазу бесцветным, белым, неокрашенным. Наоборот, если все падающие на тело лучи им поглощаются, то получается впечатление черного цвета. Наконец, тела, поглощающие одни из падающих простых лучей и рассеивающие другие из них, кажутся нашему глазу цветными или окрашенными.

Цвет является, таким образом, результатом избирательного поглощения определенных участков в непрерывном спектре падающего белого света. Например, если тело поглощает красные лучи, кажется окрашенным в зеленый цвет; если же тело поглощает синевато-зеленоватые лучи, оно кажется нашему глазу красным. Из сказанного следует, что при смешении рассеянных лучей с поглощенными, при их совместном действии должно получаться впечатление белого света. Следовательно, рассеянные и погло-



щенные лучи дополняют друг друга в белом свете, поэтому они называются взаимно дополнительными или просто дополнительными лучами (см. рис. V и VI, на которых дополнительные цвета расположены друг против друга).

Подобное явление происходит и в том случае, когда бесцветный луч падает на какой-либо раствор. Если часть падающих лучей поглощается раствором (абсорбируется), то раствор получает в проходящем свете дополнительную окраску (предполагается, что при этом отсутствуют такие, например, явления, как флуоресценция).

Когда все составные части солнечного луча, падающего на тело, поглощаются в одинаковой степени, но не полностью, то тело представляется нашему глазу окрашенным в серый цвет, который тем более приближается к черному, чем сильнее поглощение.

Известно много случаев, когда тело не поглощает ни один из лучей видимого спектра, но в то же время может поглощать в инфракрасной или ультрафиолетовой части спектра. Поскольку такое тело рассеивает все видимые лучи, оно будет для нашего глаза бесцветным, хотя объективно оно также является «цветным», так как обладает способностью избирательного поглощения.

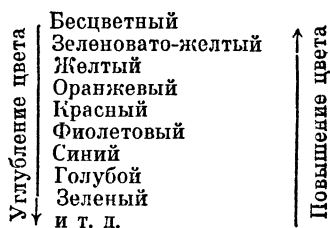
Ощущение одного и того же цвета можно создать разнообразным сочетанием поглощаемых и пропускаемых участков спектра. Поэтому для однозначной характеристики поглощения света красителем нельзя ограничиться указанием на его цвет, а необходимо указать участки поглощения в спектре.

Если поглощение происходит в ультрафиолетовой части спектра, тело будет казаться нашему глазу бесцветным; если поглощение передвинется из ультрафиолетовой зоны в фиолетовую или синюю, тело приобретает желтый цвет; при дальнейшем передвижении полосы поглощения в зеленую зону тело приобретает оранжевый или красный цвет; наконец, при переходе поглощения в красную зону тело будет окрашено в синий или зеленый цвет.

Из того факта, что цвет тела связан с избирательным поглощением, следует, что смесь двух красителей не даст того цвета, который получился бы при смешении цветных лучей, прошедших через каждый краситель. Свет, пропускаемый смесью красителей, состоит из лучей, оставшихся непоглощенными составными частями смеси. На-

пример, при смешении желтых и синих лучей получается белый цвет, тогда как смешение желтого и синего красителей ведет к образованию зеленого красителя. Это объясняется тем, что желтый краситель поглощает синие и фиолетовые лучи, а синий краситель — красные и желтые; таким образом, смесь поглощает все лучи, кроме зеленого, который только и действует на наш глаз.

В случае, если тело изменяет свой цвет от желтого к оранжевому, от оранжевого к красному и т. д., иначе говоря, при сдвиге максимума поглощения в сторону более длинных волн спектра, говорят, что цвет тела углубляется. Практически это означает переход к более темной окраске. Изменение цвета в обратном направлении, например от синего к красному, от зеленого к фиолетовому, обозначается как повышение цвета:



Смещение окраски в сторону углубления цвета в результате структурных изменений в красителе, влияния среды и т. д. принято называть батохромным, а смещение с повышением цвета — гипсохромным. Следовательно, при батохромном эффекте поглощение в спектре (максимум, или граница поглощения) смещается в сторону более длинных волн, а при гипсохромном — в сторону более коротких волн.

Помимо глубины окраски, следует учитывать ее интенсивность. Красители одного и того же цвета, но состоящие из молекул разного строения могут, даже при соблюдении одних и тех же условий крашения, давать поверхности, окрашенные далеко не одинаково, или растворы с различной интенсивностью цвета. Например, хлорид хрома (III) и краситель малахитовый зеленый, взятые в одинаковой концентрации, образуют сходные по цвету зеленые растворы. Однако органический краситель во много раз превосходит по интенсивности хлорид хрома (III). Глубина

окраски и интенсивность — понятия разные и далеко не всегда совпадающие. Глубокий синий или зеленый цвет не всегда сопровождается высокой интенсивностью. Глядя на зеленый лес или луг, можно различить десятки оттенков зеленого цвета. Если интенсивность велика, то можно услышать выражение «ядовитая зелень». Конечно, в эти слова не вкладывается прямой смысл. Просто это выражение означает броскую яркость. С другой стороны, светлые желтые или оранжевые цвета, не являющиеся глубокими, могут быть очень интенсивными. Например, оранжевой краской написаны предупреждающие надписи. Так и кажется, что такие краски светятся, настолько они бросаются в глаза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Эффект Пуркинье

Зависимость зрения человека от условий освещенности при восприятии разноцветных объектов подтверждается явлением, которое впервые было подмечено ученым Пуркинье.

Техника выполнения опыта. На рисунке III изображены два цветка — алый мак и синий василек. Посмотрите на них при двух различных условиях освещения. Сначала при солнечном или ярком электрическом освещении. Какой из двух цветков кажется более ярким? Взгляните на рисунок еще раз, но уже при слабом сумеречном освещении. Наблюдайте изменение окраски цветков. Теперь василек кажется ярче.

Пояснение к опыту. Существо эффекта Пуркинье состоит в том, что для различно окрашенных предметов соотношение их кажущейся яркости меняется в зависимости от освещенности. При значительном ослаблении света голубые, синие и фиолетовые цвета выигрывают в яркости по сравнению с красными, оранжевыми и желтыми. Это мы постоянно наблюдаем в повседневной жизни и окружающей природе при переходе от яркого дневного света к сумеркам и темноте (рис. V).

Причина эффекта Пуркинье состоит в изменении чувствительности нашего органа зрения с изменением яркости. Максимум чувствительности при дневном освещении

лежит при 556 нм, а при слабом ночном смещается в сторону фиолетового края видимого спектра и равен 510 нм. Объясняется это двумя типами светочувствительных элементов глаза — колбочками и палочками (рис. 4). При ярком свете зрение осуществляется только колбочками, а при слабом действуют только палочки.

### Субтрактивное смешение цветов

Метод субтрактивного смешения цветов лежит в основе цветной фотографии, используется в живописи, крашении тканей и в ряде других случаев.

Техника выполнения опыта. 1) На поверхность белой бумаги нанесите слой голубой краски, а потом часть голубой покрасьте желтой. Наблюдайте получившийся цвет. 2) Нанесите на оставшуюся незакрашенной голубой краски пурпурную. Сравните результат с опытом (1). 3) На часть поверхности, покрашенной в опыте (2), нанесите желтую краску. Таким образом, в этом месте должен быть слой из трех цветов: голубого, пурпурного и желтого. Результат сопоставьте с опытами (1) и (2).

Пояснение к опыту. В первом опыте белый световой поток встречает сначала верхний желтый слой на своем пути. Он поглощает синие лучи (они являются дополнительными к желтым), а красные и зеленые пропускает. В нижнем голубом будут поглощены красные лучи. Таким образом, до белой поверхности бумаги дойдут лишь зеленые лучи и, отразившись от поверхности, беспрепятственно совершат обратный путь. Цвет окрашенной поверхности окажется зеленым (голубой + желтый). Во втором опыте синий цвет получается потому, что пурпурный цвет поглотит зеленые лучи, а голубой слой — красные. Останутся «отфильтрованными» лишь синие (голубой + пурпурный).

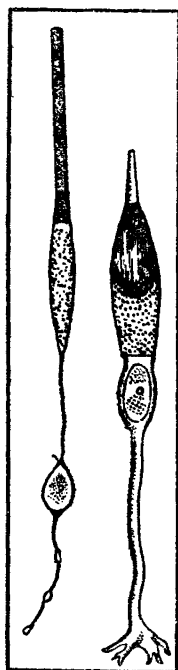


Рис. 4. Палочки (слева) и колбочки (справа) — два типа передатчиков цветного ощущения.

В последнем опыте наложение трех цветов дает черный цвет, так как слои поглотят все зональные лучи падающего света (желтый+пурпурный+голубой см. рис. 5).

### Эффект Тиндаля

Техника выполнения опыта. В одной части деревянного ящика (с перегородкой, в ней отверстие диаметром в 1 см) вмонтируйте электрическую лампу, а подставку для стакана — в другой. В три высоких стакана емкостью 0,1 л заранее налейте: в первый — 70 мл дистиллированной воды, во второй — 60 мл дистиллированной воды и 10 мл водопроводной воды, в третий — 30 мл дистиллированной воды и 40 мл водопроводной. Добавьте в каждый стакан по 1 мл 1-процентного раствора нитрата серебра. Все три стакана поставьте на лист черной бумаги. При обычном освещении между первым и вторым стаканами незаметно никакой разницы, в третьем — наблюдается белый опалесцирующий золь хлорида серебра. Затемните комнату. Поочередно ставьте стаканы на столик прибора, наблюдая конус Тиндаля во втором и третьем стаканах. В первом стакане конус отсутствует, если вода достаточно чистая.

Пояснение к опыту. Если через коллоидную систему пропустить сильный поток световых лучей, то в

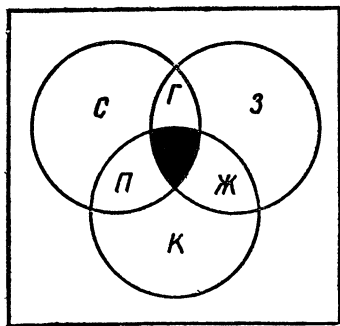


Рис. 5. Схема субстративного смещения цветов.

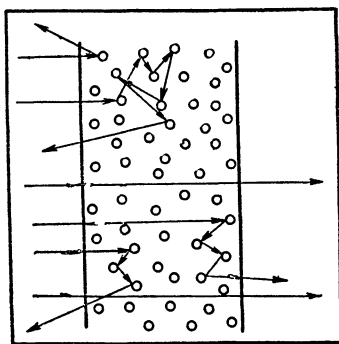


Рис. 6. Отражение лучей от коллоидных частиц, обуславливающее возникновение конуса Тиндаля.

результате светорассеяния (рис. 6) коллоидными частицами наблюдается световой конус (конус Тиндаля), хорошо видимый в темном помещении. Истинный раствор кажется в этих условиях «оптически пустым». Следует отметить, что таким способом доказывают отсутствие коллоидных частиц в растворах. Эффект Тиндаля используют также в нефелометрическом анализе.

Вполне возможно, что «конус Тиндаля» вы можете наблюдать в ближайшем кинотеатре. Зрители, находящиеся в кинозале, довольно часто видят луч, протянувшийся от киноустановки к экрану, если помещение недостаточно очищено от пыли.

Можно самим провести опыт по созданию эффекта Тиндаля. Для этого необходима затемненная комната, в которой горит настольная электрическая лампа со светонепроницаемым отражателем. Дым сигареты в потоке света, льющемся из лампы, ясно виден и кажется голубоватым. Причем становятся четко очерченными и границы светового потока. Голубоватый оттенок свет приобретает потому, что частицы дыма отражают преимущественно лучи коротковолновой части видимого света (голубые и синие), а лучи с длинными волнами проходят его, практически не задерживаясь.

## ЭЛЕКТРОН ОТВЕЧАЕТ НА ЦВЕТ

### Свет — волна и частица одновременно

**Н**ачало XX столетия ознаменовалось открытиями, которые привели к пересмотру представлений о физической картине мира. Современную химию уже невозможно ни объяснить, ни понять без рассмотрения состояния электронов в атоме. Успехи физических методов, и в первую очередь спектроскопии, позволяют это сделать с достаточной степенью надежности. Теоретические же представления о строении атомов допускают на основе хорошо проверенных принципов высказывать предположения, которые согласуются с опытом. Нам же важно определить, как меняется состояние электронов, когда они взаимодействуют со световым потоком.

В основе современных воззрений лежит идея квантов, высказанная М. Планком в 1900 г. на основании наблюдений за поглощением света веществом. В классической теории свет рассматривался как волновое движение и именно такими его свойствами объяснялись интерференция и дифракция<sup>1</sup>. При поглощении же света «абсолютно черным телом» оказалось, что состояние атомов вещества меняется прерывно, скачкообразно, будто энергия света поступает к облучаемому веществу отдельными небольшими порциями. М. Планк предложил называть эти мельчайшие порции энергии квантами. В обычных экспериментах, когда имеют дело с видимым светом, падающим на огромное (макроскопическое) количество атомов, заметить и выделить кванты света по отдельности невозможно. Однако ес-

---

<sup>1</sup> *Интерференция* — наложение волн друг на друга; *дифракция* — огибание волнами препятствий.

ли объектом излучения является атом, то испускание или поглощение им энергии в виде небольшого числа квантов очень заметно.

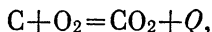
Нам довольно просто представить, что вещество может быть передано в количестве не менее чем атом. Свет способен передаваться количеством не менее чем квант, который и является, образно говоря, «атомом» света. Энергия  $E$  «атомов» света зависит от частоты и определяется по формуле:

$$E = h\nu,$$

а так как

$$\nu = c/\lambda, \text{ то } E = h(c/\lambda)$$

Здесь  $E$  — квант энергии в эрг/молекулу, а величина постоянной  $h = 6,6 \cdot 10^{-27}$  эрг·с, частота  $\nu$  измеряется в  $\text{с}^{-1}$ , т. е. числом волн в одну секунду, скорость света в вакууме  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с, длина волны  $\lambda$  имеет размерность в сантиметрах. Можно подсчитать моль квантов любого излучения. Привычно считать количество вещества на моль, хотя никто и никогда не видел ни атома, ни молекулы. Однако мы твердо уверены, что, проводя реакцию горения



соединяем один атом углерода с одной молекулой кислорода. Теплоту, выделяющуюся в результате процесса, легко подсчитать на 1 моль  $\text{CO}_2$ .

Кванты, как мы уже договорились, можно считать «атомами» светового излучения. Их энергию можно определить примерно так же, как теплоту, заключенную в атоме углерода и молекуле кислорода.

Например, вот как подсчитывают<sup>1</sup> количество квантов, затраченное на нагревание (до кипения) 1 моль воды (от 0 до  $100^\circ\text{C}$ ) действием инфракрасного нагревателя с  $\lambda = 10$  мкм ( $\nu = 3 \cdot 10^{13}$  с).

1. Количество теплоты:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = 4,2 \cdot 18 \cdot 1 \cdot 100 = 7524 \text{ Дж}$$

$$7524 \text{ Дж} = 7,6 \cdot 10^{10} \text{ эрг}$$

---

<sup>1</sup> Пример взят из кн.: Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., 1973.



2. Энергия кванта:

$$E = h\nu = 6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{13}$$

3. Количество квантов ( $q$ ), затраченное на нагревание:

$$q = \frac{Q}{\text{количество эргов в кванте}},$$
$$q = \frac{7,6 \cdot 10^{10}}{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{13}} = 3,8 \cdot 10^{23}$$

4. Количество молей квантов ( $N_A$  = число Авогадро):

$$\text{количество молей} = \frac{q}{N_A} = \frac{3,8 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,66 \text{ (моль)}$$

В 1905 г. двадцатипятилетний швейцарский учитель математики и физики Альберт Эйнштейн пришел к поразительному выводу, потрясшему основы современной ему науки: масса и энергия — различные проявления одной и той же сущности. Изменение энергии всегда пропорционально изменению массы и наоборот. Коэффициентом пропорциональности между ними служит квадрат скорости света в вакууме:

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$

В этой форме объединены два великих закона естествознания: закон сохранения энергии физики и открытый еще в 1748 г. закон сохранения массы, известный химикам. Соотношения, полученные М. Планком и А. Эйнштейном, свидетельствовали о связи света и массы. Так, сопоставляя  $E = h\nu$  и  $E = mc^2$ , можно определить массу, которая эквивалентна затраченным квантам в приведенном выше примере:

$$mc^2 = h\nu,$$
$$m = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{13}}{(3 \cdot 10^{10})^2} = 2,2 \cdot 10^{-34} \text{ (г)}$$

Согласно классической электромагнитной теории свет — это волновое движение, энергия которого меняется пропорционально интенсивности излучения и не зависит от его частоты. А. Эйнштейн, исследуя фотоэлектрический эффект, пришел к заключению, что свет по некоторым свойствам больше похож на поток частиц, которые он назвал фотонами. Нетрудно догадаться, что кванты Планка и фотоны Эйнштейна — это два разных названия одного и то-

го же — мельчайших порций энергии излучения. Энергия  $E$  каждого зависит от частоты излучения и не зависит от интенсивности, так как в написанные выше уравнения входит частота и не входит интенсивность падающего света (как полагалось бы по классической электромагнитной теории).

Эксперимент — «выбивание» электронов светом с поверхности цезия — подтвердил, что фотоэлектрический эффект не наблюдается до тех пор, пока частота падающего света не превысит некоторого «критического» значения. Если энергия падающих квантов меньше, чем это необходимо, то отрыва электрона от атома металла не происходит. Можно увеличить число квантов. Для этого достаточно повысить освещенность, увеличить интенсивность светового потока. Однако это не изменит энергии квантов  $E = h\nu$ , так как частота каждого кванта останется прежней. Для увеличения энергии необходимо изменить частоту, т. е. посылать поток электромагнитных колебаний с большей частотой. Увеличение интенсивности света приводит к увеличению числа квантов, но не их энергии.

Эти и другие подобные факты привели к ломке классических представлений. Уже нельзя было рассматривать свет только как волны, но в то же время нельзя объяснить все световые эффекты на основе одной корпускулярной теории: и в том и в другом случае ускользали от рассмотрения важнейшие его свойства. Оставалось только одно — рассматривать излучение как явление, обладающее одновременно свойствами и корпускулы и волны; так в физике утвердилось понятие корпускулярно-волнового дуализма излучения. Свет (видимый или ультрафиолетовый) распространяется как волновое движение, но его поглощение атомами вещества происходит как взаимодействие частиц. Однако раз поглощение атомами энергии происходит порциями, следовательно, энергия самих атомов меняется не постепенно, а тоже порциями, т. е. скачкообразно и их энергетическое состояние имеет ряд прерывных значений, или, как говорят, квантуется.

### Ядерная модель атома

В 1911 г. Эрнест Резерфорд, используя проникающую способность одного из видов радиоактивного излучения —  $\alpha$ -лучей, раскрыл (рис. 7) внутреннюю структуру атома.

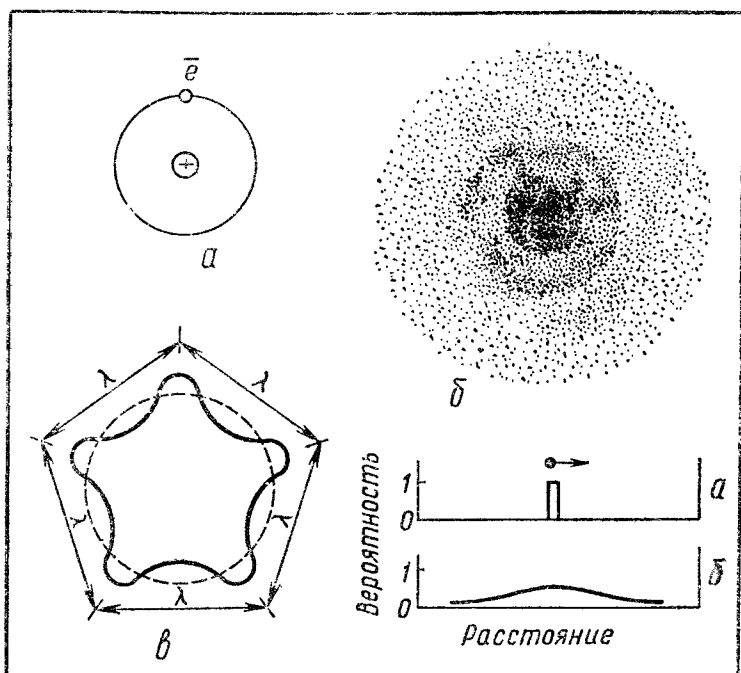


Рис. 7: Атом и электроны в представлении планетарной (а) и квантовой (б) теорий;  $e$  — «волна-пилот» (по Луи де Бройлю).

Не будем рассматривать хорошо известные исторические подробности, отметим только главное. Э. Резерфорд обнаружил, что атом состоит из небольшого по объему ( $r_{\text{ядра}} = 10^{-12} - 10^{-13}$  см), но тяжелого положительно заряженного ядра, вобравшего в себя по существу всю массу атома и электронов, движущихся в положительном поле этого ядра.

Однако, каким образом движутся электроны в атоме Э. Резерфордом объяснено не было. Чтобы придать наглядность обнаруженной им структуре атома, он сравнил ее со структурой солнечной системы. Отсюда и пошло название «планетарная модель», где ядро — солнце, а электроны — планеты. Такая модель, несмотря на свою наглядность, не объясняла все же состояние электронов. Во-пер-

вых, было непонятно, почему электрон не падает на ядро, хотя по законам классической механики он при вращении должен в конце концов растратить свою энергию и слиться с ядром. Во-вторых (и это для нашего рассмотрения наиболее интересное), испуская при своем приближении к ядру свет, электрон должен придать атомному спектру непрерывность, т. е. постепенность перехода от одной длины волны к другой. На практике же спектры атомов состоят из набора отдельных дискретных линий.

Однако самое главное и принципиально важное Э. Резерфордом было сделано. Его планетарный атом, просуществовав примерно 20 лет, немало способствовал установлению новой дискретной квантовой картины мира, в которой главная роль отводится упоминавшимся в начале этого параграфа квантам Планка и соотношению Эйнштейна. К 1930 г. оказалось, что физики, опираясь на достижения математики, имеют в своих руках такое описание свойств атома, которое позволяет довольно точно определять состояние электронов и предсказывать индивидуальные характеристики атома. Появилось квантовомеханическое описание атома, которое сегодня считается общепризнанным (рис. 7). В его основе лежит полный отказ от законов классической физики в описании внутренней структуры атома. Нам придется в этом разобраться, так как цвет вещества зависит от того, как электроны взаимодействуют со световыми квантами.

Первым, кто понял необходимость такого отказа, был Нильс Бор, который выдвинул свои знаменитые постулаты и тем по сути дела спас планетарную модель атома. Он постулировал наличие в атоме стационарных орбит, находясь на которых электрон не поглощает и не испускает энергию. Неделимая порция энергии — квант — может выделяться лишь при переходе электрона из одного стационарного состояния в другое. До сего времени энергетические состояния электронов в квантовомеханическом описании атома называются так, как их назвал Бор, — «стационарными», а числа, характеризующие это состояние, — квантовыми (тоже по Бору).

В 1913 г. Нильс Бор использовал идеи квантовой теории сначала для объяснения линейчатых электронных спектров атомов водорода, а потом сформулированные им постулаты были распространены для объяснения поведения электронов атомов и других элементов. Он предполо-

жил, что энергия электронов в атоме может изменяться не бесконечно мало, а только конечными величинами — порциями. Основным в его постулатах было допущение, что электроны могут двигаться в положительном поле ядра атома, не меняя своей энергии, только по строго определенным — стационарным — орбитам. Переход же с одной орбиты (с энергией  $E_1$ ) на другую (с энергией  $E_2$ ) требует либо поглощения электронами кванта энергии, если энергия на второй орбите больше, либо выделения излишка энергии в виде квантов света, если  $E_2$  меньше  $E_1$ . В общем случае изменение энергии связано с частотой излучения следующим соотношением:

$$E_2 - E_1 = h\nu \text{ (эрг/молек.)}$$

При нахождении электронов на стационарных орбитах не происходит ни испускания, ни поглощения энергии. Правда, довольно трудно было объяснить, что удерживает электроны на этих орбитах и вообще почему они должны находиться именно на стационарных орбитах. Однако такой задачи Бор перед собой и не ставил. Ему было важно объяснить происхождение линейчатых спектров, и это удалось. Согласно Бору каждому изменению энергии электронов и их переходов из одного энергетического состояния в другое соответствует волна определенной длины (или частоты). Следовательно, каждый электронный переход отразится в спектре в виде линии. Таким образом, стационарные орбиты, словно ряды кресел в цирке, concentрическими кругами опоясывали ядра атомов; чтобы перебраться с одного ряда на другой, требовалось совершить скачок, поглотив или выделив квант энергии. Уровень энергии в «рядах» определялся числом  $n$  («номер» ряда), которое по характеру изменения энергии было названо квантовым.

Строго говоря, теория Резерфорда — Бора справедлива лишь применительно к атому водорода, где Н. Бор предполагал наличие круговых орбит. Радиусы этих стационарных состояний отличаются друг от друга на одну или несколько величин  $h/2\pi$ . Для них выполняется соотношение:

$$m_e v r = n (h/2\pi),$$

где  $m_e$  и  $v$  — масса и скорость электрона;  $r$  — радиус орбиты;  $h$  — постоянная Планка;  $n$  — квантовое число (рав-

ное 1, 2, 3 и т. д.);  $m_e v r$  — орбитальный момент. Бор теоретически рассчитал спектр водорода (что до него не удавалось сделать никому) и предсказал существование в спектре ряда линий, которые впоследствии были открыты.

Вслед за этим, несомненно, выдающимся успехом ученых ждало горькое разочарование. При расчете спектров других атомов (даже такого простого, как атом гелия) не наблюдалось даже качественного совпадения. Теория Бора была усовершенствована в 1915 г. А. Зоммерфельдом. Он предположил, что электроны в атоме могут двигаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, энергия электрона при переходе с одной такой орбиты на другие также меняется скачкообразно, т. е. эти электронные состояния тоже квантуются.

Большая ось эллипсоидальных орбит равна диаметру круговой орбиты, того же запаса энергии. Соотношение осей эллипса меняется целочисленно от 1 до  $(n-1)$ ; было введено орбитальное квантовое число  $l$ . Вытянутые орбитали по-разному могут ориентироваться в пространстве (при наложении магнитного поля на атом). Для характеристики проекции на направление поля (силовую ось) было введено магнитное квантовое число  $m_l$ . Его значение меняется от  $-l$  через 0 до  $+l$ .

Таким образом, теория планетарной модели атома требовала для характеристики и расчета спектров атомов уже не одну, а три целочисленные характеристики:  $n$  — главное квантовое число;  $l$  — побочное квантовое число;  $m_l$  — магнитное квантовое число. Теперь теория правильно стала объяснять спектры многоэлектронных атомов. Однако опыт — самый строгий критик всех теорий — показывал, что объяснение является лишь качественным. Стала понятна лишь систематика линий в спектрах. Можно было каждую спектральную линию связать с определенным переходом электрона. Расчет ни энергий электронов, ни интенсивности линий в спектрах провести по теории нельзя. Количественного согласия не было даже в случае гелия.

Кроме того, теория, основанная на планетарной модели атома, не объяснила, почему электрон при «движении» не излучает энергии, как требует того электродинамика; совсем ничего не говорила теория о природе химической связи и давала неверные результаты для энергии связи и расстояний между ядрами атомов в молекулах.

## Корпускулярно-волновые свойства частиц

Планетарное представление об атоме просуществовало недолго. Едва успела предложенная Э. Резерфордом и усовершенствованная Н. Бором и А. Зоммерфельдом модель атома получить всеобщее признание, как появились данные, свидетельствовавшие о новых необычных свойствах электронов. В 1922 г. А. Комптон обнаружил эффект, названный впоследствии его именем. Он показал, что рентгеновские лучи при столкновении с электронами изменяют свой импульс (движение) так, словно столкнулись подобно бильярдным шарам две частицы. Это было странным, так как с одной стороны в столкновении принимали участие кванты рентгеновского излучения, которые могли рассматриваться как волны-частицы, но с другой — электрон, за которым до этого времени признавались свойства только частицы. Из взаимодействия «на равных» этих указанных частиц напрашивался вывод, что и электроны должны иметь не только корпускулярные, но и волновые свойства. Такой вывод был сформулирован в следующем году Луи де Бройлем.

Размышляя над прерывистой последовательностью энергетических состояний электронов в атоме, Луи де Бройль в 1923 г. пришел к заключению, что движению таких микрочастиц, как электрон, должна соответствовать волна. Именно она определяет те орбиты, по которым электрон может двигаться. Это должны быть такие орбиты, на которых «укладывается» только целое число (рис. 7, е) волн. Де Бройль даже назвал ее «волна-пилот». Из сопоставления двух уравнений

$$E = h\nu \text{ и } E = mc^2$$

и соотношения  $\lambda = cv$  и выражения для импульса  $p = mc$  он выявил связь длины такой «корпускулярной волны» с массой  $m$  частицы и скоростью  $v$  ее движения:

$$\lambda = h/mv$$

Это чисто умозрительное предположение де Бройля о волновом поведении электронов в 1927—1928 гг. получило экспериментальное подтверждение. Сначала американцы И. Девиссон и Дж. Джермер, а вскоре независимо от них англичане У. Томсон и А. Рид обнаружили, что пучок электронов может, подобно волнам света, давать дифрак-

ционный и интерференционный эффекты. Наблюдаемые в этих опытах длины волн точно совпали с рассчитанными по формуле де Бройля  $\lambda = h/mv$ . Итак, в результате объединения воззрений Эйнштейна и де Бройля стало ясным, что не только световые волны способны вести себя как поток малых частиц, но и потоки таких микрочастиц, как электроны, обладают волновыми свойствами. С этого времени в науке утвердился корпускулярно-волновой дуализм не только излучения, но и частиц.

Электрону как частице, обладающей скоростью, должен соответствовать в каждой точке траектории конкретный импульс. В то же время электрон как волна характеризуется, естественно, длиной волны, и, следовательно, положение электрона на протяжении этой длины волны неопределенно. Можно подсчитать величину этой волны для электрона (масса  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г), движущегося под напряжением, например 26В ( $v = 0,01 \cdot c = 3 \cdot 10^8$  см/с).

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad mv = m_e v,$$

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}}{9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ см/с}} = 0,24 \text{ нм}$$

Волновой процесс — процесс вероятностный. Волна не фиксирует положение электрона в той или иной точке пространства, а характеризует его появление с некоторой долей вероятности, зависящей от параметров волны. Поясним этот важный принцип более детально. Допустим, мы решили строго зафиксировать точное положение электрона. Для наблюдения за ним необходимо использовать источник излучения, так же как для определения положения предмета в темной комнате нужен луч фонарика, а для определения положения самолета — луч радара. Но в сравниваемых ситуациях есть принципиальное отличие: ни луч света на предмет в комнате, ни луч радара на самолет заметного воздействия не оказывают; поглощение же кванта света электроном меняет его скорость и, следовательно, энергетическое состояние (как если бы луч фонарика сдвинул предмет в комнате). Луч, отразившись от электрона, вернется к наблюдателю и сообщит о местоположении, но не о скорости движения электрона (или что то же самое об энергии).

Получается странная на первый взгляд картина. Если задаться целью определить энергию электрона, измеряя



частоту его колебаний и рассчитывая скорость по уже знакомым нам формулам:

$$\lambda = c/\nu, \quad \lambda = h/mv,$$

отсюда  $c/\nu = h/mv, \quad v = h\nu/mc,$

то в таком случае не удастся определить положение электрона точнее, чем длина волны. Если же стремиться к определению точного положения электрона при помощи ультра-высокочастотных (с неизмеримо малой длиной волны) квантов, то такие кванты будут менять импульс электрона и ничего нельзя будет сказать о его скорости, т. е. энергетическое состояние электрона будет полностью неопределено.

Наиболее четко это кажущееся парадоксальным положение иллюстрируется известным примером о маятнике. Если зафиксировать положения маятника, то нельзя будет ничего сказать об амплитуде и периодичности его движения. Для определения характеристики движения маятника необходимо, чтобы он колебался. Однако в этом случае его положение становится полностью неопределенно по всей амплитуде его колебания.

Первым, кто понял, что существует предел экспериментальной возможности точного одновременного определения координаты электрона и его импульса, был немецкий физик В. Гейзенберг. Он показал, что всегда существует некоторая неопределенность положения  $\Delta x$  и импульса  $\Delta p$ , или, что то же самое, скорости  $v$ , связанной с импульсом электрона соотношением  $p = mv$ . Произведение этих неопределенностей не может быть меньше некоторой постоянной величины  $h$ :

$$\Delta x \Delta p \geq h,$$

или, подставляя  $\Delta p = m\Delta v$ , имеем:

$$\Delta x \Delta v \geq h/m$$

Отсюда следует, что, если масса  $m$  частицы велика, то неопределенность маленькая. Если же  $m$  очень мала, как это и имеет место для частицы атомного масштаба, то неопределенность растет. В. Гейзенберг полагал, что в атоме частицы уже нельзя рассматривать с математической точностью, а вместо этого надо брать в рассмотрение область неопределенности, в которой частица может находиться, но с разной вероятностью во всех возможных точках. Свойст-

ва этой области таковы. Чем точнее определится в ней положение электрона, тем с меньшей уверенностью можно оценить его энергию, и наоборот.

Здесь исследователи-химики оказываются перед дилеммой, что важнее для описания состояния электрона в атоме — его координаты или энергия. Так как химическое взаимодействие участвующих в реакции частиц связано с изменением энергии, то для химии следует признать более важным точное значение энергии и ее изменение при переходе электрона из одного состояния в другое (или от одного атома к другому). Мы как бы «жертвуем» точностью координаты электрона (и, таким образом, положение электрона в атоме полностью неопределенно), но зато можем получить довольно точно значение его энергии.

Таким образом, классическая механика с ее рассмотрением траектории движения точки в пространстве уже не может дать правильную картину состояния электронов в атоме. Проявление же электронами свойств волны указывает, что их состояние можно трактовать на основе уравнений, описывающих волновое движение (например, колебания струны или электромагнитных колебаний).

Смысл этого перехода иллюстрирует рисунок 7. Если попытаться определить положение электрона в соответствии с законами классической и квантовой механики, то разница в таком описании будет весьма существенной. В классическом представлении вероятность нахождения электрона для любой точки будет либо единица, либо нуль. Во всех точках, кроме одной, вероятность будет равна нулю. Верхний график на рисунке как раз соответствует случаю точного фиксирования положения электронов в классической механике.

Как уже говорилось, описывать движение волны — это значит находить вероятность ее появления. Согласно волновой механике вероятность может иметь и промежуточные значения между 0 и 1. Наиболее вероятное положение электрона совпадает с тем местом, которое определяет для электрона классическая механика, но электрон может находиться также и в других местах. Предполагается, что если положение электрона измерено не один, а много раз, то найденные точки располагаются в соответствии с кривой распределения вероятности. Переходя к волновому движению, необходимо рассмотреть и неизменные атрибуты этого движения: амплитуды, фазы движения и их знаки,

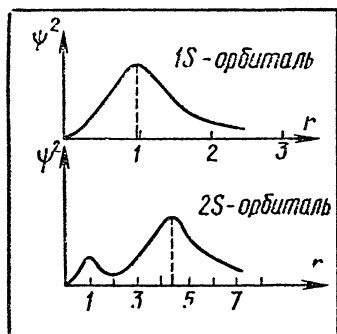


Рис. 8. Радиальное распределение вероятности электронного облака.

узлы (где колебаний не будет) и т. п. При этом следует помнить, что электронные волны рассматриваются как стоячие волны, получающиеся, например, если привести в волнообразное движение веревку, привязанную за один конец к стене. Такое движение в принципе подчиняется уравнению синусоиды. Уравнение же, соответствующее характеру электронной волны, как раз и требуется отыскать при помощи волновой механики.

Положение электрона можно характеризовать диаграммой вероятности (рис. 7), которую можно было бы получить, если бы удалось зафиксировать («сфотографировать») электрон через небольшие промежутки времени, общая картина напоминает пробойны на мишени; где пробойн больше, там наибольшая вероятность пребывания электрона. Сравните, как непохожа эта картина на представление, которое дает планетарная модель.

Получая эти картины, мы все же считали электрон точкой. Строго говоря, следует вообще отказаться от такого изображения и рассматривать его как некоторое количество отрицательного заряда и массы, которая соответствующим образом распределена («размазана») вокруг ядра, причем в зависимости от энергии электрона это распределение будет каждый раз иным.

Электрон в таком случае представлен перед нами в виде «облака», форма которого зависит от энергии электрона. Зависимость между распределением плотности электронного облака и расстоянием  $r$  от ядра обычно изображается кривой радиального распределения вероятности (рис. 8). Данные рисунки означают, что, например, в оболочке радиуса  $r$  концентрируется основная доля электронной массы и заряда.

Определяя энергетическое состояние электрона, намеренно жертвуют точностью его координаты и говорят лишь

о какой-то области атомного пространства, где с определенной долей вероятности может находиться электрон. Такая область атомного пространства получила впоследствии название «атомная орбиталь электрона».

Если перейти к рассмотрению движения электрона в системе трех координат:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , то решения волнового уравнения будут похожи на решения для одной координаты, но придется вводить не одно, а сразу три квантовых числа. Каждое из них будет иметь целочисленное значение. Все эти числа получили свои особые названия и соответствующую наглядную интерпретацию. Однако всегда следует помнить, что все они родились (были введены) как константы, необходимые для решения квантового волнового уравнения, определяющего энергию электрона, «размазанного» вокруг ядра в некоторой области атомного пространства из-за неопределенности в координате.

### Квантовые числа

Главное квантовое число ( $n$ ) имеет значения от 0 до 7. Это соответствует номерам периодов в таблице Д. И. Менделеева, а наглядная его интерпретация — энергетические слои или оболочки, на которых располагаются электроны. В каждом новом периоде начинается заполнение электронами новой энергетической оболочки, совпадающей по номеру с периодом.

Побочное квантовое число ( $l$ ) имеет значения от 0 до  $(n-1)$ . Для наглядности его считают ответственным за пространственную форму атомных орбиталей. Решения волнового уравнения при различных значениях квантового числа  $l$  обозначаются так, как принято в атомной спектроскопии.

Значения $l$ :	0	1	2	3	4	5	6
Орбиталь	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	$i$
(функция)							

Первые четыре обозначения сложились исторически от названия вида спектров, а после  $f$  идут уже по алфавиту.

Магнитное квантовое число ( $m_l$ ) может принимать значения от  $-l$  через 0 до  $+l$ . Рассматривается как проекция орбитали электрона на направление электромагнитного поля атома (рис. 9). Если орбиталь электрона ориентирована перпендикулярно электромагнитному полю, то ее проекция равна нулю.

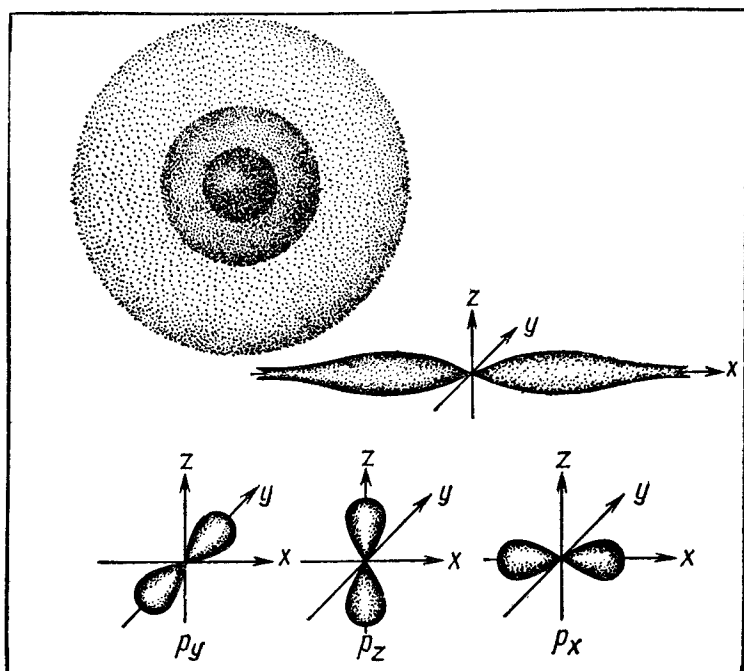


Рис. 9. Формы  $s$ - и  $p$ -электронных облаков и ориентация  $p$ -орбиталей.

Когда эти три квантовых числа определены, то волновая функция описывает конкретный электрон, обладающий определенным запасом энергии, и обыкновенно в таком случае называется атомной орбиталью. Однако, кроме этих трех квантовых чисел, есть еще одно, которое выводится уже не из решения волнового уравнения. Оно было введено в 1925 г. В. Уланбеком и Р. Гоудсмитом. На основании изучения многочисленных атомных спектров пришли к выводу, что объяснить некоторые особенности спектров можно лишь в том случае, если ввести еще одну дополнительную характеристику для электрона. Они постулировали наличие у электрона вращения вокруг оси наподобие волчка и от английского слова *spining* — вращаться вошел в обиход термин «спин электрона». Это является как бы данью корпускулярным свойствам электрона.

Модель волчка позволяет найти магнитное поле, обусловленное угловым моментом спина. Величина этого момента измеряется также в единицах  $\hbar/2\pi$  и определяется выражением  $\sqrt{s(s+1)}$ . Правда, результат расчета оказался вдвое больше величины, наблюдаемой на опыте. Причина, как полагают, заключается в неидентичности друг другу распределения массы и заряда электрона, а это не может быть учтено по классической корпускулярной теории. Чтобы расчеты совпадали с экспериментом, нужно разделить результаты расчета на два. Отсюда и появляется значение  $1/2$ , которое по существу представляет собой коэффициент расхождения между экспериментом и простым расчетом для отношения момента к полю. Впрочем, подробности для химии не существенны. Важным для нас является то, что магнитные измерения<sup>1</sup> позволяют найти зависимости между спектрами и характеристиками электрона.

Особенностью этого четвертого квантового числа  $s$  является способность принимать только два возможных значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Если же считать, что спин электрона — следствие его корпускулярных свойств, то и наглядная интерпретация этого числа тоже вводится с этих же позиций. Согласно классической механики электрон — маленький шарик с отрицательным зарядом. Вращаться вокруг собственной оси он может либо в одну сторону (скажем, по часовой стрелке), либо в противоположную. Таким образом, в зависимости от направления вращения (рис. 10) ему приписывают  $m_s = 1/2$  или  $m_s = -1/2$ . Спин электрона создает его собственный магнитный момент, направление которого совпадает с направлением вектора.

Как же отражается спин электрона в спектре атома или молекулы? Если у электронов одинаковые три квантовых числа  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , то они находятся на одной атомной орбитали. Если имеются два электрона на этой орбитали, у которых спины имеют обратные значения ( $m_s = 1/2$  и  $m_s = -1/2$ ), то их магнитные моменты направлены противоположно и должны взаимно компенсировать друг друга. Однако электрон, которому нельзя противопоставить другой электрон с противоположным спином, дает вклад в магнитный момент атома или молекулы, в состав которой

---

<sup>1</sup> Например, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР — спектрометрия).

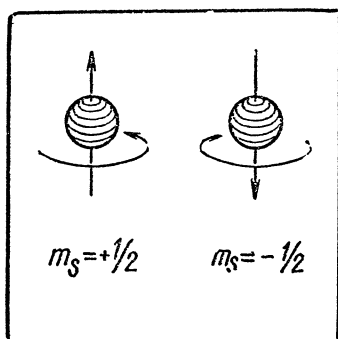


Рис. 10. Наглядное представление спинового квантового числа как вращения электрона вокруг собственной оси (вращение).

собную принимать одно из двух возможных значений. Благодаря этому атомные орбитали с одинаковыми  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  содержат по два электрона с одинаковой энергией.

### Электронные орбитали в атоме

Химия в первую очередь интересуется состоянием электронов в атоме. Представления о ядре ограничиваются в основном сведениями о его заряде и массе, хотя для более подробного описания ядра атома также привлекаются положения квантовой теории. Четких границ ядра, как и четких границ атома, не существует. Изучение рассеяния быстрых заряженных частиц показало, что для подавляющего большинства ядер можно принять его форму за сферу радиусом  $r = 1,4 \cdot 10^{-13}$  см (в 100 000 раз меньше радиуса атомов  $\sim 10^{-8}$  см). Радиус  $10^{-13}$  см равен расстоянию от центра ядра до точки, где плотность уменьшилась вдвое по сравнению с плотностью в центре.

Массы всех ядер считаются целочисленными, а заряды равными числу протонов, совпадающему с порядковым номером элемента. Кроме протонов, в ядре имеются нейтроны, связанные попарно с протонами в единую частицу ( $p+n$ )-нуклон. Положительно заряженное ядро создает довольно значительное электромагнитное поле, в котором и происходит движение электронов. Понятно, что, чем

атом входит. Приведенную выше интерпретацию не следует понимать буквально, потому что она не только не согласуется с квантовомеханическими представлениями, но и не может служить для строгих количественных расчетов. Она полезна лишь для качественного описания. Если строго следовать волновой механике, вовсе не обязательно считать, что электрон в действительности испытывает физическое вращение. Просто приписывают электрону дополнительную степень свободы, спо-

больше заряд ядра, тем сильнее взаимодействие электронов с ним. Однако когда электронов много, то заряд ядра экранируется от электронов, расположенных на дальних орбиталях теми, что находятся ближе к ядру. Насколько эффективно действует такой экран, зависит как от числа внутренних электронов, так и от характера самой атомной орбитали, на которой находится электрон.

Для рассмотрения электронных состояний обычно используются концепции одноэлектронного приближения. И хотя это не самое последнее достижение теории, сделанное на основе изучения спектров атомов и молекул, его вполне достаточно для разъяснения большинства положений об электронной конфигурации атома. Под последним термином подразумевают распределение электронов

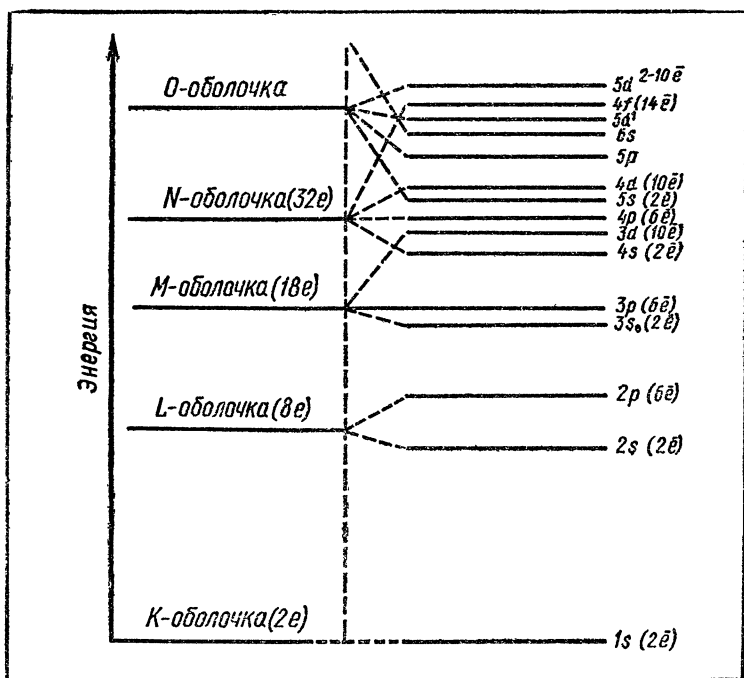


Рис. 11. Схема энергетических уровней в атоме: орбитали взаимно пронизывают друг друга.



по разным орбиталям. В основе одноэлектронного приближения лежат два допущения:

1. Электроны в многоэлектронном атоме следует размещать в системе орбиталей, формально таких же, как и орбитали атома водорода. Иначе говоря, волновые функции, полученные решением волнового уравнения для атома водорода, при различных значениях квантовых чисел сохраняются и для других атомов.

2. Допуская, что любой атом имеет набор орбиталей, соответствующий водородным, на самом деле предполагают, что отдельный электрон движется в усредненном сферически симметричном поле, создаваемом ядром и всеми другими электронами.

В итоге этих двух допущений принимают, что электроны «больших» атомов занимают атомные орбитали, аналогичные орбиталям водорода, но с оговоркой, что энергии этих орбиталей может отличаться и весьма значительно от энергий, соответствующих простейшему случаю. Данные, получаемые из атомных спектров, а также прямые измерения энергии ионизации, затраченной для удаления электрона с данной орбитали, показывают, что относительный порядок энергетических состояний меняется в зависимости от заряда ядра атома. Такой порядок можно изобразить в виде схемы энергетических уровней (рис. 11).

### **Электроны запасаются энергией**

Рассмотрим некоторые закономерности поглощения светового излучения атомами или молекулами. Квантовомеханическая теория установила, что эти частицы могут принимать и отдавать энергию отдельными порциями — квантами. В фотохимии и в химии окрашенных веществ энергия, которой обладают кванты света, соответствует так называемым электронным переходам. В результате таких переходов энергетическое состояние атомов и молекул может принимать вполне определенный ряд отдельных значений.

Рассмотрим любое химическое соединение, состоящее из нескольких атомов. Возьмем для примера молекулу зеленовато-желтоватого газа — хлора. Эта молекула состоит из двух атомов, содержит два ядра и 34 электрона. Ковалентная связь между атомами осуществляется двумя элек-

тронами: внешним электроном каждого атома хлора на  $3p$ -орбитали. Если располагать наружные электроны по энергиям, то наибольшей энергией будут обладать именно эти два электрона.

Обычно энергия молекул изображается диаграммами молекулярных уровней (рис. 12). Энергия электронов последней заполненной орбиты принимается равной нулю. Выше этого уровня  $s_0$  находятся незаполненные молекулярные уровни  $s_1$ ,  $s_2$  и т. д. Это уровни, которые свободны в обычном состоянии, но могут заполняться, если электрону сообщить дополнительную энергию («возбудить») и перевести его с нулевого уровня молекулы на более высокий. Поглощение кванта света с энергией  $E = h\nu$ , равной разности между  $E_{s_1} - E_{s_0}$ , приведет к переходу одного электрона на уровень  $s_1$ . Если энергия кванта света больше и равна  $E_{s_2} - E_{s_0}$ , то электрон перейдет на уровень  $s_2$ .

Пара электронов на уровне  $s_0$  по всем своим квантовым характеристикам одинакова, кроме одной — спина, т. е. они вращаются вокруг собственных осей в противоположных направлениях (напомним, что спин электрона может принимать только два значения  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ ).

В состоянии  $s_0$  суммарный спин равен 0 (так как  $+\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$ ). Такое состояние обозначается термином «синглетное». Если при возбуждении электрон переходит на другой уровень, а спин его не меняется, то суммарный спин в возбужденном состоянии также равен нулю (синглетное возбужденное состояние  $s^*$ ). Однако возможен случай, когда при возбуждении электрон, переходя в другое состояние, меняет значение своего спина и тогда спины электронов, находящихся на основном и возбужденном уровне, параллельны и суммарный спин будет равен единице:  $+\frac{1}{2} + (+\frac{1}{2}) = 1$ ,  $-\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = -1$ . Такое состояние называется триплетным. Оно более устойчиво, чем синглетное, и время нахождения

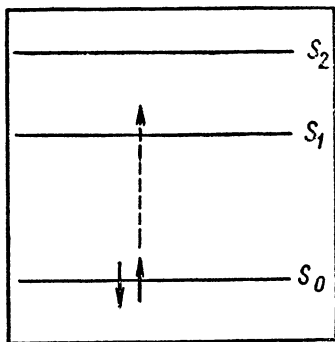


Рис. 12. Диаграмма молекулярных уровней и возможный переход электрона с занятого уровня  $s_0$  на свободный  $s_1$ .

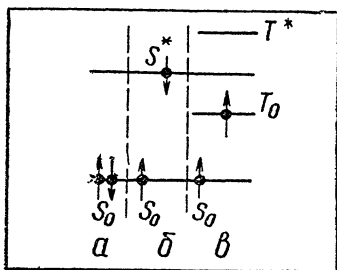


Рис. 13. Переход электронов из исходного состояния (а) с образованием синглетного (б) и триплетного (в) состояний.

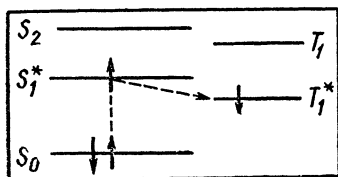


Рис. 14. Переход электрона с синглетного на триплетный уровень обычно сопровождается красочными эффектами (фосфоресценцией, люминесценцией, флуоресценцией).

молекул в нем от  $10^{-3}$  до нескольких секунд.

Триплетное состояние характеризуется меньшей энергией, чем синглетное возбужденное состояние (рис. 13).

Через некоторое время электрон начинает отдавать энергию и самопроизвольно переходит с синглетного возбужденного уровня на триплетный (рис. 14), что сопровождается изменением цвета вещества и различными иногда очень красочными световыми явлениями: флуоресценцией, фосфоресценцией, люминесценцией. Именно эти процессы обуславливают свечение различных веществ в темноте. Вы, вероятно, встречались с картинками, нарисованными такими красками, которые начинают светиться, стоит их только немного подержать на ярком солнечном или электрическом свете. Это

электроны в молекулах фосфоресцирующих веществ, запасшиеся энергией от световых лучей, начинают ее отдавать в темноте.

В возбужденном синглетном состоянии молекула может находиться очень недолго, примерно  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  с. За это время она может излучить квант света — именно этим вызывается явление флуоресценции. Может безызлучательно растратить энергию возбуждения, при этом происходит увеличение колебательной энергии самой молекулы и молекул среды. Возможен сопровождающийся излучением или безызлучательный переход молекулы в триплетное состояние. Кроме того, молекула может потерять энергию возбуждения при столкновении с другими молекулами — тушителями. И наконец, возбужденная молекула может вступить в фотохимическую реакцию. По какому из этих путей

пойдет процесс? Это в большей степени зависит от соотношения констант скоростей соответствующих реакций и условий проведения фотохимического процесса.

Итак, квант света воздействует на электроны молекулы, переводит их в иное состояние. Если электрон из всего видимого спектра «чувствителен» к какому-то определенному виду лучей, то мы видим цвет вещества. Так, электроны, связывающие атомы в молекуле хлора, восприимчивы к зеленовато-желтому участку спектра; в металлическом натрии — к красному.

Когда энергия кванта достаточно велика, то возможно более сильное взаимодействие фотона и электрона. В таком случае электрон переходит на более высокий энергетический уровень и некоторое время спустя излучает запасенную энергию. В этом состоит существо рассмотренной ранее флюоресценции и флуоресценции. Волны, излучаемые электроном, как правило, иной длины. Поэтому серый или белый сульфид цинка становится голубым, оранжевым или синим и светится в темноте.

Электронно-возбужденные молекулы представляют собой по сути дела новые молекулы, характеризующиеся своим распределением электронной плотности, структурой, своими химическими свойствами. Наличие избытка энергии делает возбужденную молекулу химически более активной, чем исходная молекула. Таким образом, вещество может приобретать цвет не только под действием видимого света, но и взаимодействуя с электромагнитными колебаниями в более широком диапазоне. С теми, что находятся на невидимых концах радуги, — инфракрасными и ультрафиолетовыми лучами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ <sup>1</sup>

### Влияние строения иона металла на окраску комплексов

**Техника выполнения опыта.** В шесть цилиндров налейте по 20—30 мл воды, внесите по 0,2 г солей марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), ме-

<sup>1</sup> При подборе экспериментальных иллюстраций автор руководствовался консультациями зав. кафедрой органической и физколлоидной химии ЗИСТ доцента Б. И. Белова и материалами книги: А л и м а р и н И. П. и др. Демонстрационный материал к лекционному курсу аналитической химии. М., 1972.

Таблица 2

## Окраска аквокомплексов ионов металлов

Ион	Заполнение оболочки	Атомный номер	Энергия, кДж/моль	Окраска аквокомплекса
$Mn^{2+}$	$d^5$	25	22,2	Бесцветный
$Fe^{2+}$	$d^6$	26	29,6	Желтый
$Co^{2+}$	$d^7$	27	26,5	Розовый
$Ni^{2+}$	$d^8$	28	24,2	Зеленый
$Cu^{2+}$	$d^9$	29	35,9	Синий
$Zn^{2+}$	$d^{10}$	30	—	Бесцветный

ди (II), цинка (II) шпателем и перемешайте до растворения. Несмотря на одинаковую конфигурацию аквокомплексов, растворы солей различных металлов имеют разную окраску. Растворы можно приготовить заранее.

Пояснение к опыту. Аквокомплексы железа (II), кобальта (II), марганца (II), меди (II), никеля (II), цинка (II) имеют одинаковую (октаэдрическую) конфигурацию, но различаются числом  $d$ -электронов и, следовательно, окраской (таблица).

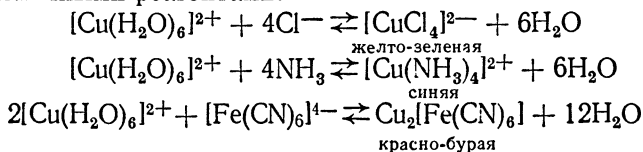
Аквокомплекс цинка (II) со стабильной конфигурацией  $d$ -оболочки бесцветен. В ряду Fe, Co, Ni, Mn величина  $\Delta E$  уменьшается, что выражается в смещении полосы поглощения в длинноволновую область. Аномальная окраска меди (II) связана с искажением октаэдрической структуры аквокомплекса.

### Сравнение интенсивности окраски комплексных соединений меди

Техника выполнения опыта. В один цилиндр поместите 4 мл 1-процентного раствора  $CuSO_4$  и 30 мл  $H_2O$ , в другой — 3 мл  $CuSO_4$  и 40 мл  $H_2O$ , а в третий — 2 мл  $CuSO_4$  и 45 мл  $H_2O$ . Добавьте в первый цилиндр 15 мл концентрированной  $HCl$  — появляется желто-зеленая окраска; во второй — 5 мл 25-процентного раствора аммиака — появляется синяя окраска; в третий — 2 мл 10-процентного раствора гексацианоферрата (II) калия — появляется красно-бурый осадок. При уменьшении количества реагента, необходимого для образования соединения, происходит

увеличение интенсивности окраски при образовании более устойчивых комплексов.

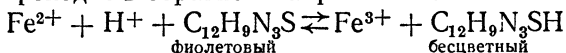
**П о я с н е н и е к о п ы т у.** Многие комплексные соединения меди (II), являясь комплексами с переносом заряда, обладают интенсивными полосами поглощения. В зависимости от силы влияния частиц интенсивность и положение полосы поглощения (длина волны) изменяется. Изменяется также устойчивость комплекса. Этим объясняется различие в чувствительности реакции иона меди с различными реагентами:



### Фотохимическое восстановление тионина

**Т е х н и к а в ы п о л н е н и я о п ы т а.** В стакан налейте 48 мл 0,4-процентного раствора сульфата железа, 0,02-процентного раствора тионина и 1 мл 6 н раствора серной кислоты. Раствор имеет фиолетовый цвет. Осветите стакан лампой мощностью 300—500 Вт, лампу поставьте на расстоянии 3—4 см от поверхности раствора. Раствор почти мгновенно становится бесцветным. Оставьте лампу и накройте стакан черным колпаком. Через несколько секунд снимите колпак — раствор опять приобретает фиолетовую окраску.

**П о я с н е н и е к о п ы т у.** Двухвалентное железо окисляется тионином на свету. Реакция обратима и в темноте проходит в обратном направлении:



Тионин в кислой среде образует катион фиолетового цвета. При восстановлении образуется бесцветная форма красителя.

### Изменение окраски иода в различных растворителях

**Т е х н и к а в ы п о л н е н и я о п ы т а.** В цилиндр поместите 1 мл 1-процентного раствора иода и 20 мл воды. Раствор имеет слабо-желтый цвет. Добавьте 7 мл хлорофор-

ма и встряхните — наблюдайте образование двух фаз: бесцветной водной и фиолетовой органической (на фоне белого экрана).

**П о я с н е н и я к о п ы т у.** Примером увеличения чувствительности при изменении поляризующего действия растворителя является экстракция иода органическими растворителями. Иод плохо растворяется в воде, но хорошо растворим в органических растворителях (полярных и неполярных). Цвет раствора иода зависит от природы растворителя. В донорных растворителях происходит сольватация и образование комплексов с переходом заряда типа  $I_2 \dots S$ , где  $S$  — вода, бензол и т. п. Перенос заряда осуществляется либо от  $\pi$ -электронной системы молекулы бензола, либо от свободной пары электронов молекул эфиров, спиртов, аминов. Это вызывает появление характерной желто-коричневой окраски. В таких растворителях, как четыреххлористый углерод и хлороформ, иод не сольватирован и имеет собственную фиолетовую окраску.

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ЦВЕТ

**Е**диной теории цвета не существует. Однако можно подметить некоторые закономерности, связывающие окраску со строением молекул. Цвет связан с подвижностью электронов в молекуле вещества и с возможностью перехода электронов при поглощении энергии кванта света на еще свободные уровни.

Существуют различия принципиального характера между механизмами возникновения цвета у металлов, неорганических соединений и в органических молекулах. Хотя во всех случаях цвет возникает в результате взаимодействия квантов света с электронами в молекулах вещества, но так как состояние электронов в металлах и неметаллах, органических и неорганических соединениях различно, то и механизм появления цвета неодинаков. У металлов для цвета важна правильность кристаллической решетки и возможность электронам относительно свободно двигаться по всему куску металла. Цвет большинства неорганических веществ обусловлен электронными переходами и соответственно переносом заряда от атома одного элемента к атому другого. Основную, решающую роль играет в этом случае валентное состояние элемента, его внешняя электронная оболочка.

Далеко не все органические вещества обладают цветом. Однако у тех веществ, которые имеют окраску, в структуре молекул есть принципиальное сходство. Все они, как правило, большие молекулы, состоящие из десятков атомов. Для возникновения цвета имеют значение не электроны отдельных атомов, а состояние системы электронов, охва-



тывающей всю молекулу целиком. Подвижность такой системы, ее способность легко изменять свое состояние под небольшим воздействием световых квантов и обуславливает избирательное поглощение определенных волн из набора, составляющего видимый свет.

Чтобы понять зависимость цветности от строения, нужно рассмотреть, в чем состоят особенности энергетического состояния электронов того или иного типа молекул.

### Спектры поглощения и цвет неорганических веществ

Тот или иной цвет вещества означает, что из всего интервала 400—700 нм длин волн видимого света им поглощаются какие-то определенные кванты (табл. 2), энергия которых в общем-то невелика.

Из этого в свою очередь следует, что в молекулах окрашенных веществ энергетические уровни электронов довольно близко расположены друг к другу. Если разница  $\Delta E$  велика, то употребляются другие кванты, несущие больше энергии, например, ультрафиолетовые. Такие вещества, как азот, водород, фтор, благородные газы, кажутся нам бесцветными. Кванты видимого света не поглощаются ими, так как не могут привести электроны на более высокий возбужденный уровень. Если бы наши глаза способны были воспринимать ультрафиолетовые лучи, то в таком ультрафиолетовом свете и водород, и азот, и инертные газы казались бы нам окрашенными.

Чем больше электронов в атоме, тем теснее друг к другу электронные уровни. Особенно хорошо, если в атоме есть незанятые электронами орбиты. В таком случае для перехода электрона из одного состояния в другое требуются кванты света уже с меньшей энергией, которую несут лучи видимой части спектра. Такие многоэлектронные галогены, как хлор, бром, йод, уже окрашены. Имеют окраску оксиды азота  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и ковалентные соединения, например  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{AlI}_3$ . Окраска молекул (рис. 15), состоящих из нескольких атомов, зависит от целого ряда факторов. Если действие этих факторов таково, что они сближают электронные уровни, то это способствует появлению или углублению окраски. Так более тесное взаимодействие атомов при переходе из газообразного в жидкое и далее твердое состояние может способствовать появлению или

углублению цвета, особенно в тех случаях, когда у атомов есть незанятые электронами орбиты.

Различие в характере взаимодействия сказывается на спектрах. Спектры поглощения простейших молекулярных соединений — газов и веществ в газообразном состоянии — состоят из нескольких серий узких полос (линий). Это значит, что из всего потока белого света они выбирают лишь некоторые фотоны, энергия которых как раз равна разнице между основным и «возбужденным» состояниями электронов. В жидком и особенно твердом состоянии спектр становится по существу сплошным, так как из-за сильного взаимодействия близко расположенных атомов появляется много новых энергетических уровней электронов и, следовательно, увеличиваются возможности новых электронных переходов, растет число уровней энергии молекул и ионов. В спектр входит большое число широких

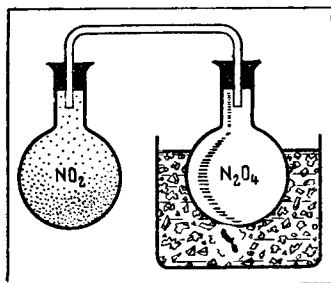


Рис. 15. Окраска оксида азота (IV) исчезает при охлаждении (образуется димер  $N_2O_4$ ) и вновь появляется при нагревании.

Таблица 3

Цвет соединений, имеющих одну полосу поглощения в видимой части спектра, при облучении дневным светом (по Е. Ф. Беленькому и И. В. Рискину)

Длина волны полосы поглощения, нм	Цвет поглощенного света	Цвет вещества
400—435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435—480	Голубой	Желтый
480—490	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490—500	Голубовато-зеленый	Красный
500—550	Зеленый	Пурпурный
560—580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Голубой
595—605	Оранжевый	Зеленовато-голубой
605—750	Красный	Голубовато-зеленый

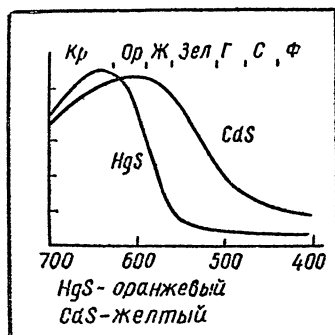


Рис. 16. Разница в спектрах поглощения определяет цвет.

полос, простирающихся на несколько десятков нанометров. Интенсивность полос и их различное наложение друг на друга определяет итоговый цвет вещества. Ведь при различных сочетаниях основных цветов: красного, синего, зеленого или красного, желтого, синего (рис. IV) получаются все другие цвета спектра.

Как правило, полосы поглощения у неорганических веществ начинаются в видимой области, а заканчиваются в ультрафиолетовой. Положение наиболее интенсивных полос поглощения и определяет цвет (табл. 4).

Цвет вещества складывается из суммы отраженных волн (или прошедших вещество без задержки), причем интенсивность тех или иных волн может быть различна. Поэтому даже если спектр состоит из одних и тех же волн, но их относительная доля в спектре изменена, то мы видим вещества разного цвета. Лучи, комбинируясь в спектре друг с другом, дадут разную окраску. Вот пример. Кадмий и ртуть — элементы одной и той же подгруппы II группы периодической системы. Их атомы отличаются друг от друга числом внутренних электронов. Их сульфиды  $\text{HgS}$  и  $\text{CdS}$  сильно поглощают лучи фиолетовой части спектра и значительно слабее — красно-оранжевой

Таблица 4

Вещество	Длина волны поглощения, нм	Цвет
$\text{PbO}$ Оксид свинца	440	Желто-оранжевый
$\text{Cu}_2\text{O}$ Оксид меди (I)	500	Красный
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ Гидроксид меди (II)	670	Голубой

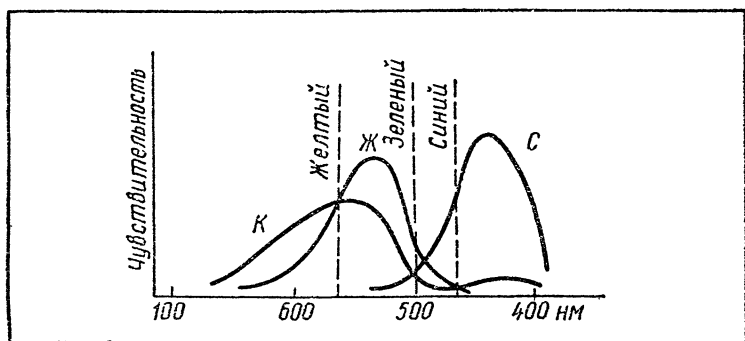


Рис. 17. Видимый цвет есть результат наложения основных цветов, соответствующих трем нервным центрам, создающих ощущение красного, зеленого и синего.

(рис. 16). В результате, казалось бы, незначительной разницы в отражении получается уже иная комбинация: сульфид кадмия оказывается желтым, а сульфид ртути — оранжевым (рис. VII).

На диаграмме приведены спектры нескольких веществ, у которых различна интенсивность отражения волн разных участков видимого света. На рисунке 17 указано, при каких соотношениях мы видим тот или иной цвет. В том случае, если кривые пересекаются, цвета взаимно «уничтожают» друг друга и мы видим только тот цвет, который остается. При отражении цвета с длиной волны 480 нм вещество синее, так как взаимно уничтожились красный и зеленый цвета. При 500 нм — зеленое, выше 600 нм — красное с желтоватым оттенком. Цветовое ощущение от разных окрасок (получаемое, например, при наложении цветных стекол) воспринимается нами как суммарное (рис. IV).

### Особенности твердого состояния неорганических красителей

В первую очередь следует помнить, что неорганические красители, как природные, так и синтетические, — кристаллические тела. Особенностью их является упорядоченное расположение многих сотен и тысяч атомов, ионов или молекул. Различаются они как по типу входящих в твердое тело частиц, так и по типу химических связей между ними.

Для того чтобы понять их структуру, рассмотрим на знакомых из школьного курса химии примерах особенности того или иного вида построения агрегатных состояний.

В газообразном состоянии вещества характеризуются значительными расстояниями между частицами и малыми силами взаимодействия между ними. Они способны занимать любой предоставленный объем, и их свойства в основном определяются поведением отдельных частиц. В жидком же состоянии частицы веществ сближены на расстояния, соизмеримые с их размерами, силы взаимодействия между частицами значительны. Частицы вещества объединяются в крупные агрегаты, в которых их взаимное расположение упорядочено и движение носит колебательный характер (ближний порядок). На значительных расстояниях от центров агрегатов (дальний порядок) эта упорядоченность нарушается. Прочность связей между агрегатами частиц в жидкости невелика, поэтому в жидком состоянии вещество занимает определенный объем, но способно изменять форму под действием силы тяжести. Поведение веществ в этом состоянии определяется как свойствами частиц и их агрегатов, так и взаимодействиями между ними.

В твердом состоянии возникает упорядоченное расположение частиц как в ближнем, так и в дальнем порядках. Твердое вещество не только способно сохранять определенный объем, но и неизменность формы под действием силы тяжести. Свойства вещества определяются как его элементарным составом, так и структурой. Взаимное расположение частиц в твердом веществе характеризуется расстоянием между центрами, вокруг которых они совершают колебательные движения. Упорядоченное расположение атомов (рис. 18), многократно повторяющееся вдоль любой прямой линии, называется кристаллической решеткой.

В природе встречается значительное число форм кристаллических решеток; их изучением занимается специальная область науки — кристаллография. По характеру взаимодействия между частицами в решетках кристаллические вещества можно разделить на несколько основных групп.

1. Ионные кристаллы. В узлах решеток расположены разноименно заряженные ионы, электростатическое притяжение которых определяет характер твердого тела (например,  $KCl$ ,  $NaCl$ ).

2. Атомные кристаллы. В узлах решеток —

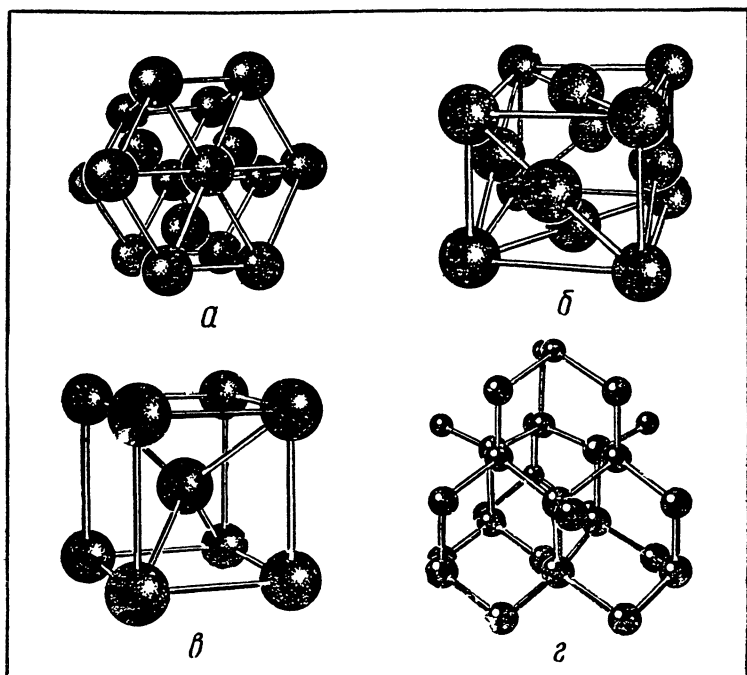


Рис. 18. Основные типы кристаллических решеток:

*a* — гексагональная плотнейшая; *б* — кубическая гранецентрированная; *в* — кубическая объемноцентрированная; *г* — кристаллическая решетка типа алмаза.

нейтральные атомы элементов, связанные за счет обобществления валентных электронов (например, алмаз).

3. Молекулярные кристаллы. В узлах решеток — нейтральные молекулы, образующие решетку за счет сил межмолекулярного взаимодействия (например, металлический галлий, газы в твердом состоянии).

4. Полупроводниковые кристаллы. По характеру связи занимают промежуточное положение между атомными и ионными (например  $\text{Si}_2\text{O}$ ).

5. Металлические кристаллы. В узлах решетки — ионы одного и того же металла, связанные между собой за счет полусвободных электронов, находящихся в общей для всех ионов зоне проводимости.

## Состояние электронов в металлах, полупроводниках, диэлектриках

Большинство неорганических пигментов и органических красителей является полупроводниками. Цвет этих соединений определяется иными причинами, чем цвет металлов. При освещении металлов преобладает отражение, а при освещении полупроводников и диэлектриков — преломление и избирательное поглощение света. Взаимодействие потока света с микрообъектами (молекулы, атомы, электроны) связано с различными оптическими процессами, обусловленными пространственными и структурными изменениями. Если вещество способно поглощать фотоны одной определенной энергии, то этим однозначно определяется и цвет этого вещества.

Цвет вещества в основном определяется электронными переходами, хотя довольно весомый вклад вносят изменения вращательной и колебательной энергий молекул в целом и отдельных составляющих их атомных группировок. Изменение всех видов энергии при переходе молекулы из основного в возбужденное состояние и определяет спектр поглощения вещества.

Поскольку дальше нам предстоит рассмотреть цвет неорганических соединений и органических красителей, то здесь уместно выяснить состояния электронов в металлах, полупроводниках и диэлектриках. При сближении двух атомов их электронные орбитали перекрываются и объединяются в общие. При сближении двух атомов водорода общий энергетический уровень расщепляется на два подуровня. На каждом из них может находиться в соответствии с принципом Паули только два электрона. Значит, один подуровень будет заполнен, а один пустой.

Аналогичная ситуация возникает и в системе из  $n$  атомов (рис. 19). Половина ( $n/2$ ) подуровней будет заполнена, а другая остается свободной. Следует помнить, что это относится лишь к внешним электронам. Внутренние электроны не обобществляются — они прочно фиксированы каждый за «своим» атомом. Если все внутренние энергетические состояния атома заполнены, то обобществление осуществляется внешними  $s$ - и  $p$ -орбиталями. Именно так обстоит дело у типичных металлов. У переходных же элементов внутренние оболочки не заполнены. Число электронов в них меньше максимально возможного. В таком

Итак, в металлах, объединяющих множество атомов, увеличение числа подуровней (вызванное сближением атомов) приводит к появлению близко расположенных подуровней. Они образуют целые полосы, соответствующие *s*-электронам, *p*-электронам и т. д. Соседние уровни будут располагаться очень тесно; различие между ними порядка  $10^{-22}$ — $10^{-23}$  эВ (тогда как в атомах порядка нескольких электронвольт, эВ). В таком случае подуровни и по-

55



лосы сливаются в общую зону. Половина ее — там, где электроны, называется «заполненная зона», а верхняя (в ней электронов нет) — «зона проводимости».

Физическая картина такого состояния соответствует «обобществлению» электронов. Это означает, что электроны от одного атома, используя свободные уровни, могут переходить к другому. Таким образом, у металлических веществ в твердом и жидком состояниях образованы незаполненные зоны разрешенных энергий, общие для всех атомов. Металлы — элементы, содержащие не более трех электронов на внешних энергетических уровнях<sup>1</sup>, поэтому в конденсированном состоянии у них возникают большие незаполненные зоны разрешенных энергий. Это обуславливает их высокую электропроводность, явление фотоэффекта (выбивание электронов из металла под действием света) и, конечно, отражающую способность и цвет металла.

Объединение подуровней валентных электронов в энергетические полосы является следствием взаимодействия между атомами металлов. Общие зоны проводимости расположены внутри кристалла и не выходят за его пределы. Наружная поверхность кристалла состоит из ионов металла, связанных друг с другом общими энергетическими зонами. Возникновение зон проводимости в кристалле металла не означает, что в них электроны полностью свободны. Самопроизвольно покинуть металл они не могут, так как для этого необходимо преодолеть потенциальный барьер на его поверхности. Для того, чтобы вырвать электрон из металла, надо затратить энергию.

У таких активнейших металлов, как цезий и рубидий, это можно сделать при помощи энергии видимого света. Энергии таких квантов хватает на то, чтобы вырвать электрон из металла напрочь. В большинстве же случаев видимый свет, падая на металл и взаимодействуя с электронами, лишь способен перевести их из заполненной зоны на тот или иной уровень зоны проводимости, причем для каждого конкретного элемента требуются кванты строго определенной энергии. Остальные лучи просто отражаются от поверхности. А так как в отраженном излучении не хватает лучей, затраченных на перевод электронов, то мы видим дополнительные цвета спектра, который и обуславливает цвет металла.

---

<sup>1</sup> Исключение: Sn, Pb, Bi, Po.

У полупроводников между заполненной зоной и зоной проводимости имеется разрыв. Для перевода электрона из одной зоны в другую надо затратить сравнительно большую энергию. Освещение поверхности полупроводника (или нагревание) позволяет электронам получить нужную энергию и перейти в зону проводимости. Для полупроводников, обладающих цветом, поглощение фотона видимого света достаточно для восполнения дефицита энергии между зонами. Происходит возбуждение электрона и переход его на более высокий уровень в зону проводимости. В дальнейшем чаще всего происходит перемещение электрона, изменение распределения электронной плотности в молекуле и появление цвета. К полупроводникам — простым веществам относятся такие, как кремний, германий, галлий, индий. Сложные вещества — полупроводники — оксиды и сульфиды переходных металлов самого разнообразного цвета от желтого до черного. И конечно же, к полупроводникам относится значительная часть органических веществ, обладающих цветом.

В дальнейшем с основами теории строения цветных органических веществ нам предстоит детальное знакомство. Там будет обращено внимание на связь структуры органических молекул с наличием цвета. Здесь же разберемся в механизме поведения электронов в органическом полупроводнике. Не вдаваясь в детали структуры, будем рассматривать органический краситель как макромолекулу огромных размеров с обобществленными электронами.

Полупроводники разделяются на два типа по механизму возникновения в них электропроводности под действием света или тепла. В первом типе, обладающем, как говорят, электронной проводимостью, поглощение фотона переводит электрон на более высокий пустой уровень в «зоне» проводимости, находясь в которой электрон свободно перемещается по кристаллу, как если бы последний представлял собой металл. С этого уровня электрон может быть совсем удален из полупроводника, и притом более легко, чем с исходного уровня. Такому типу полупроводников соответствует фотоокисляющиеся красители, отдающие электрон при освещении длинами волн в пределах видимой полосы поглощения. По аналогии с электронными полупроводниками можно допустить, что в фотоактивном состоянии электрон менее прочно связан в молекуле и имеет возможность перемещения до ее «периферии». Незатронутые

светом остальные электроны красителя остаются прочно связанными и не мигрируют в указанном смысле.

Во втором типе полупроводников поглощение фотона также переводит электрон на более высокий энергетический уровень, но электрон в этом состоянии продолжает быть прочно закрепленным, освобождая вакантное место на исходном, более низком уровне. Способностью мигрировать в кристалле обладает теперь не перемещенный светом электрон, а его пустое место или «дырка» в электронной оболочке, имеющая избыточный положительный заряд. Механизм проводимости в таком, как говорят «дырочном», или дефектном, полупроводнике состоит в том, что вакантная орбита заполняется электроном из другого близлежащего нижнего уровня (или орбиты), а получившееся новое пустое место заполняется в свою очередь с соседнего уровня и так далее, вызывая сравнительно свободное перемещение электронного дефекта по кристаллу. Этому типу полупроводников, несомненно, аналогичны фотовосстанавливающиеся красители, рассматриваемые в дальнейших параграфах. Подвижностью в них обладает не электрон, а электронный «дефект», достигающий за время фотоактивированного состояния периферии электронной оболочки красителя и нейтрализуемый посторонним электроном.

У диэлектриков величина энергии, требуемой для перевода электрона в зону проводимости, так велика, что практически не один электрон не может преодолеть этот барьер. Поэтому большинство диэлектриков не имеет цвета или обладает им благодаря действию окружающей среды (например, раствора) или поляризации ионов.

Если кристаллы вещества-диэлектрика образуются атомами различных элементов, зоны валентных электронов которых энергетически неодинаковы, то электроны из зон большей энергии будут переходить в зону меньшей энергии.

Например, энергия  $3s$ -зоны натрия значительно выше  $3p$ -зоны хлора. Поэтому образование кристалла  $\text{NaCl}$  при сближении атомов  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  сопровождается переходом электронов из  $3s$ -зоны натрия в  $3p$ -зону хлора. Образуется ионный кристалл  $\text{NaCl}$  с заполненными соответственно  $2p$ - и  $3s$ -полосами. Такой кристалл не может обладать электронной проводимостью (прохождение тока через расплав  $\text{NaCl}$  обусловлено переносом его ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ) и не обладает цветом,

## Цвет металлов

Цвет металлов зависит от того, волны какой длины они отражают. Из спектров, приведенных на рисунке 20, видно, что белый блеск серебра обусловлен равномерным отражением почти всего набора видимых лучей. Золото красновато-желтое потому, что им отражается почти полностью длинноволновая часть видимого света и поглощаются голубые, синие и фиолетовые лучи. А вот тантал и свинец лучше отражают длинноволновые лучи, поэтому они кажутся синеватыми. К серебристо-белому цвету висмута и кобальта примешивается розовый оттенок из-за разности в поглощении коротких и длинных лучей; как можно видеть из рисунка, отражение постепенно уменьшается от длинных волн к коротким. Убедительными примерами взаимодействия света с электронами, при которых происходит перевод их на более высокий уровень и даже полный отрыв, являются полупроводники и фотоэлементы. В первом случае действие лучей способно вызвать перемещение электронов и появление тока, а во втором — вырвать их из металла (рис. 21).

Большинство неорганических веществ, обладающих цветом, так или иначе связано с ионами металлов, а сами металлы представляют один из типов простых веществ, имеющих цвет, то, по-видимому, логично будет рассмотреть зависимость цвета металла от его структуры.

В периодической системе, начиная со II периода, металлы расположены во всех группах с первой по восьмую. Естественно, что характер членов этих групп меняется от одной группы к другой и от периода к периоду. Однако несмотря на большое разнообразие свойств, у металлов есть качества, присущие всем металлическим веществам без исключения.

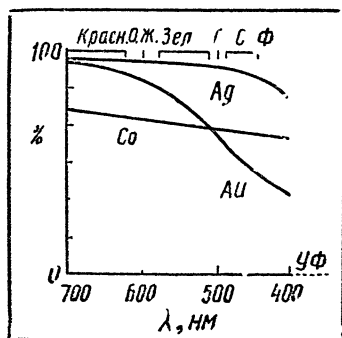


Рис. 20. Спектры отражения металлов.

Цвет металла зависит от того, какой длины световые волны он поглощает и отражает: кобальт — розовый, серебро — белое, золото — желтое.

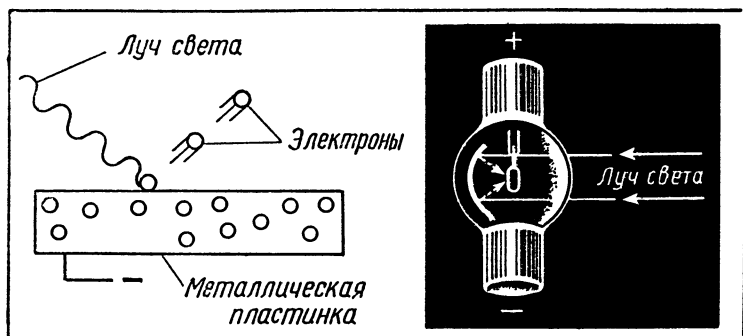


Рис. 21. Схема фотоэффекта.

В газообразном состоянии большинство металлов одноатомно и характеризуется невысокой тепло- и электропроводностью. Непрозрачность, тепло- и электропроводность и ряд других свойств металлов связаны с переходом из газообразного в жидкое и твердое состояния. При охлаждении веществ наступает момент, когда возросшие силы взаимодействия вызывают соприкосновение их атомов. Возникает жидкая, а при дальнейшем охлаждении твердая кристаллическая фазы. Сближение атомов до соприкосновения приводит к взаимному перекрытию их свободных или частично заполненных энергетических подуровней (рис. 22). При этом дискретные подуровни, характерные для состояния электронов отдельных атомов, объединяются в общую для всего кристалла полосу — зону проводимости. Различия между соседними уровнями в полосе составляют величину порядка  $10^{-22}$  эВ.

Отдельные энергетические состояния в зоне проводимости подчиняются принципу запрета Паули. Поэтому максимальное число электронов в подуровнях  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  соответствующих зон не может быть больше  $2n$ ,  $6n$ ,  $10n$ ,  $14n$ , где  $n$  — число атомов, образующих кристалл. В общем случае подуровни разделены между собой энергетически барьером — областями энергий, в которых электроны не могут находиться. В некоторых случаях образование кристаллов сопровождается перекрыванием полос энергий отдельных атомов и тогда образуется общая, так называемая гибридная зона, куда входят различные подуровни ( $s$  и  $p$ ,  $p$  и  $d$  и т. д.). Слияние подуровней в общую зону проводи-

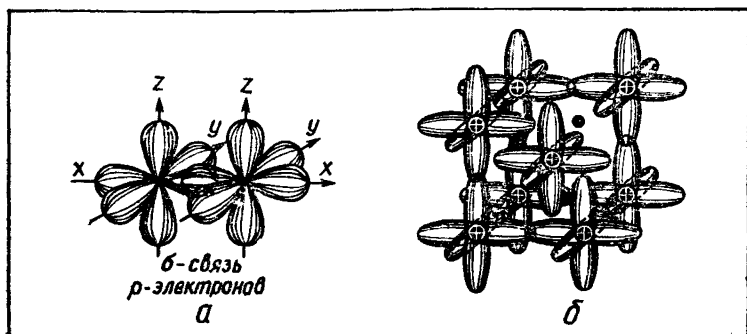


Рис. 22. Перекрытие орбиталей (а) и образование металлической связи (б).

мости и перекрывание этих зон у металлов в конденсированном состоянии приводит к уменьшению энергии, необходимой для отрыва электронов от атомов. Так, работа ионизации атома меди составляет 7,70 эВ, а для удаления электрона из кристалла меди требуется затратить только 4,3 эВ. Работа отрыва электронов от кристалла вещества называется работой выхода электрона. Если зона заполнена частично и ряд энергетических полос свободен, то под влиянием внешнего поля или теплоты электроны способны перемещаться с одного подуровня полосы на другой свободный.

Если энергетические полосы в кристалле оказываются заняты электронами полностью, то электроны внутри них не перемещаются. Образуется атомный кристалл изолятора или полупроводника.

Перекрытие различных, но заполненных зон в кристалле может приводить к образованию заполненной гибридной зоны. В этом случае тоже возникает атомный кристалл изолятора или полупроводника. Например, образование алмаза происходит за счет  $2sp^3$ -гибридных связей. В зоне может содержаться  $2 \cdot 4n$  электронов. У алмаза зона заполнена полностью. Следующая энергетическая зона проводимости относится к третьему уровню и отделена от зоны энергетическим барьером — запретной зоной в 5,3 эВ. Эта величина практически непреодолима, поэтому алмаз — изолятор. У других элементов той же подгруппы (кремний,

германий, олово) ширина запретной зоны уменьшается соответственно до 1,12; 0,78 и 0,1 эВ, что приводит к возникновению у них качеств полупроводников. Одной из замечательных особенностей является наличие окрашенных соединений у всех переходных металлов. Зависимость окраски от наличия свободных  $d$ -орбиталей на предвнешнем уровне атомов металла можно объяснить следующим образом. Как известно, в  $d$ -подуровни имеется пять орбиталей (рис. 14). Они имеют разные, но совершенно определенные положения в пространстве. На каждой из этих пяти орбиталей может находиться в соответствии с принципом Паули по два электрона. Причем если у атома (или иона) имеются пять или меньше электронов на  $d$ -подуровне, то каждый из них старается занять отдельную орбиталь. В этом случае их энергия наименьшая из всех возможных. Если электронов становится больше пяти, то происходит спаривание, сопровождающееся переходами электронов. Энергия таких переходов электронов соответствует энергиям квантов видимого света. Поглощение таких квантов из солнечного белого света и определяет цвет  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$  других окрашенных ионов переходных элементов.

Наполовину и менее заполненные внутренние электронные орбитали дают простор для переходов электронов.

### Атомы те же — окраска разная

На состояние ионов в растворе оказывает влияние внешнее поле молекул растворителя. В кристаллах твердого вещества на атом или ион действует несколько его ближайших соседей. Атомы и ионы в кристаллической решетке непрерывно совершают колебательные движения. При этом расстояние между соседними частицами становится то меньше, то больше равновесного. Это вызывает то более сильное, то менее сильное взаимодействие их между собой, так как ядра атомов то сближаются, то удаляются друг от друга. Воздействие соседей на атом или ион приводит к нарушению в нем распределения положительного и отрицательного заряда. Появляются два полюса в молекуле (рис. 23), т. е. происходит ее поляризация.

Если влияние полярной частицы достаточно велико, то соседний атом или ион начинает деформироваться, т. е. приобретает постоянное неравномерное распределение

электронной плотности вокруг ядра. Когда соседей достаточно много, то в результате этого он испытывает многостороннюю поляризацию, приводящую к многосторонней деформации. Она в сильно преувеличенном виде показана на рисунке 24. Возникающие дополнительные силы стяжения между ионами сказываются на взаимодействии атомов, составляющих кристаллическую решетку. Это влияние меняет цвет вещества, если оно образует несколько типов кристаллов.

Сера может иметь различный цвет от светло-желтого до темно-коричневого в зависимости от того, какова ее кристаллическая структура. Разнообразные аллотропные модификации фосфора: белый, желтый, красный, коричневый, фиолетовый, черный и ряд других (в общей сложности 11) — обладают

разными физическими и химическими качествами. Ведь эти качества, так же как и цвет, зависят от состояния электронов. Одни и те же атомы, расположенные в пространстве иным образом, могут создать вещество — диэлектрик или обладающее электропроводностью. Структура такого токопроводящего черного фосфора показана на рисунке 25. По своим свойствам он напоминает графит: цветом, твердостью, устойчивостью на воздухе и некоторыми другими признаками. Только электрический ток черный фосфор проводит в гораздо меньшей степени, чем графит. Углерод являет еще один разительный пример изменения цвета и свойств в зависимости от аллотропной структуры. Это может быть прозрачный сверкающий графитом алмаз и графит, который можно превратить в алмаз.

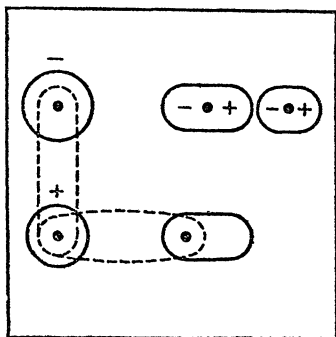


Рис. 23. Поляризация молекулы под действием соседних молекул.

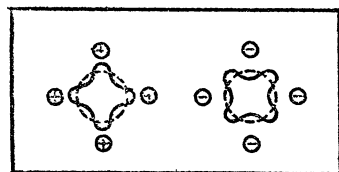


Рис. 24. Многосторонняя деформация.



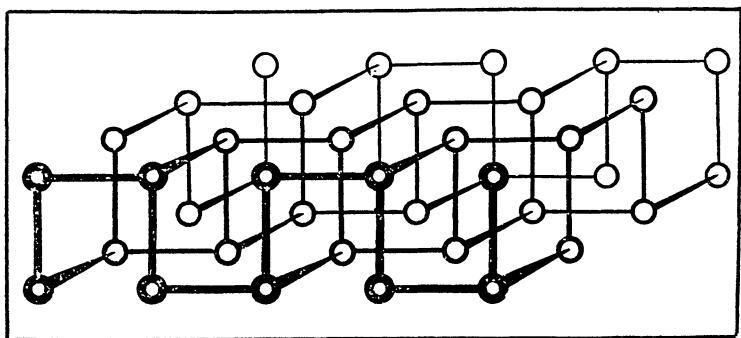


Рис. 25. Структура токопроводящего черного фосфора.

Перемену цвета, вызванную изменением состояния электронов и связанную с перестройкой структуры, можно объяснить колебательным движением в кристалле. Допустим, что частицы в кристалле закреплены неподвижно. В таком случае каждая из них испытывала бы строго симметричное влияние (рис. 26, а). Появляющаяся деформация от разных соседей компенсировала бы друг друга. В действительности же в кристалле непрерывно совершаются колебательные движения. Расстояния между частицами при таких колебаниях меняются, вызывая соответственно изменение распределения зарядов — поляризацию (рис. 26, б). Если поляризующее действие соседей и собственная деформируемость ионов или атомов достаточны, то это скажется на состоянии электронов, которые будут уже воспринимать кванты видимого света.

Если колебательные движения велики или усиливаются, например нагреванием, то возникающая деформация увеличивает притяжение ионов и закономерный характер колебательного движения нарушается (рис. 26, в). Происходит дальнейшее сближение, а это вызывает перестройку кристаллической структуры вещества. В результате такой перестройки может оказаться, что ион окружен соседями, расположенными уже на более близком расстоянии. А иногда меняется и их число; одни из соседей стали ближе (три из четырех катионов на рис. 26, в), а другие дальше, чем были прежде.

Примерами образования таких соединений, имеющих

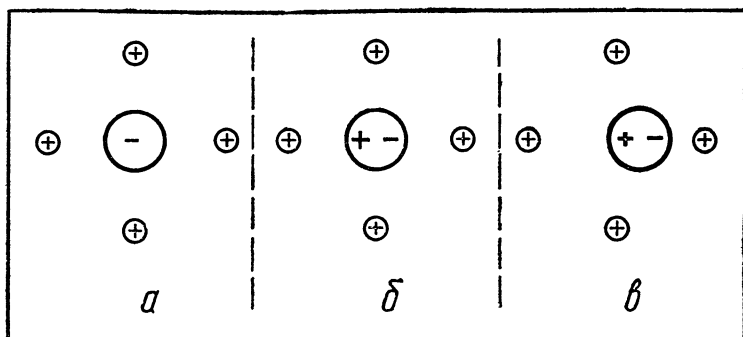


Рис. 26. Влияние поляризации на положение атомов в кристаллической решетке.

разный цвет, являются желтая и оранжевая формы оксида свинца  $\text{PbO}$ . Первой из них соответствует ромбическая конфигурация, а второй — тетрагональная.

Влияние структуры на цвет проявляется и в более сложных соединениях. Так, хромат свинца  $\text{PbCrO}_4$  может быть и темно-желтым (моноклиническая кристаллическая решетка), и светло-желтым (ромбическая структура). Следовательно, приводящее к перемене окраски изменение пространственного расположения может происходить и с большой группой атомов. В хромате свинца это касается молекулы из шести атомов.

### Молекулы бесцветны, а вещество окрашено

И все же в некоторых случаях цвет одного и того же вещества зависит вовсе не от структуры. Точнее, не от типа кристаллической решетки. Нет в природе таких веществ, чтобы их структура была совершенна. Человек пытается исправить эту природную «недоработку» и выращивает кристаллы, близкие к идеальным. Без таких кристаллов немыслима современная оптика. Однако природные кристаллы поражают разнообразием цвета и его оттенков. В этом можно убедиться, если посмотреть на кристаллы даже таких простых веществ, как встречающиеся в земле поваренная соль или карбонаты.

В окрестностях польского городка Велички есть соляные разработки, где обширные коридоры и огромнейшие

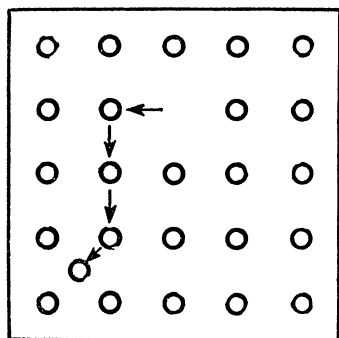


Рис. 27. Дефекты кристаллической структуры: образование вакансии и появление атома между узлами кристаллической решетки.

залы, вырубленные в пластах каменной соли, тянутся галереями на десятки километров. В нишах по бокам галереи можно видеть фигуры, сделанные из соли, и удивительной формы кристаллы. Слабо освещенные, они производят фантастическое впечатление. Иногда они окрашены в синий или фиолетовый цвет. Откуда берется эта окраска в гигантской массе бесцветной соли?

Цвет кристаллов, построенных из бесцветных ионов и атомов, появляется в результате нарушений идеальности кристаллической ре-

шетки. Несовершенства бывают нескольких видов.

Во-первых, из-за неправильного расположения атомов, составляющих кристаллическую решетку (рис. 27). Атомы отсутствуют там, где они должны быть — в узлах кристаллической решетки; возникают незанятые места — вакансии. Смещенные атомы могут появиться в промежутках между темп, которые сохраняют свое нормальное положение. В кристаллические несовершенства включаются и крупные нарушения порядка. Большинство кристаллических тел имеет мозаичное или блочное строение. Между такими блоками (зернами) правильное расположение во многих случаях нарушено. Размеры блоков чаще всего бывают от 1000 до 10 000 атомных диаметров ( $10\,000 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ см} = 0,001 \text{ мм}$ ), а на их границах образуется область с неправильным расположением атомов. Такие несовершенства обуславливают наличие в кристалле центров окраски<sup>1</sup> из-за того, что в этих местах нарушается нормальное взаимодействие электромагнитного поля, создаваемого ионами и электронами с электромагнитным падающим потоком квантов. Подобный тип окрашенных соединений широко распространен в природе.

Во-вторых, окраску бесцветных веществ определяет

<sup>1</sup> Они бывают двух типов: *F* и *V*-центры

наличие атомов посторонних элементов и случайных примесей. Инородные атомы могут быть рассеяны по всему кристаллу или группироваться вместе. И в этом и в другом случае они искажают кристаллическую решетку. Синий или фиолетовый цвет бесцветной каменной соли возникает из-за выделения под влиянием радиоактивного излучения металлического натрия. Иногда наряду с хлоридом натрия в ней содержатся и частицы других солей, которые нарушают структуру так же, как металлический натрий.

Совсем недавно для всеобщего обозрения открыта Новоафонская пещера, поражающая своими размерами. В залах, высота которых достигает 100 м, с потолка свешиваются огромные сталактиты. Навстречу им со дна пещеры в виде столбиков поднимаются сталагмиты. Порой и те и другие соединяются вместе, образуя причудливой формы колонны. Убранство залов, подобно убранству подземных дворцов Хозяйки Медной горы из сказки П. П. Бажова, сверкает разноцветием. Откуда же берется эта фантазия красок (рис. X)? Ведь основной составляющий компонент сталактитов и сталагмитов — кальцит, который является одной из двух кристаллических бесцветных форм карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . Цвет кристаллов вызван включениями посторонних молекул и ионов, часть из которых имеет собственную окраску. Ионы и атомы натрия и калия придают подземным украшениям голубой, синий или фиолетовый оттенок; рубидий и цезий красный или оранжевый. Различные сочетания этих элементов образуют всю красочную полигамию кристаллов, образующих сталактиты, сталагмиты, сталагматы.

### Цвет полярных молекул

Когда катионы попадают в поле действия анионов, то возникает взаимное влияние (рис. 28). Результаты зависят от способности электронных оболочек ионов к деформации. Эта способность обусловлена природой иона и силой, с которой данный ион может воздействовать на оболочки соседей. Как правило, ионы малого радиуса и большого положительного заряда деформируются слабо: очень крепко в таком случае положительное ядро притягивает электроны. Деформируемость и связанная с ней поляризация невелика и в том случае, если внешняя электронная обо-

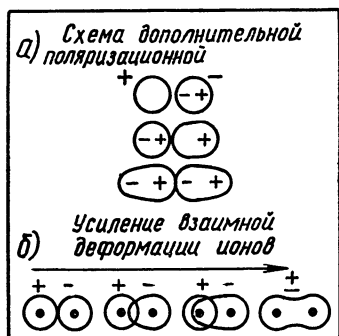


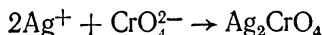
Рис. 28. Возникновение поляризационного эффекта (а) и усиление (б) взаимной деформации ионов.

лочка иона подобна оболочке инертного газа, т. е. завершено ее заполнение электронами.

Если молекула состоит из ионов с заполненными электронными оболочками ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnS}$ ), то возможность перехода электрона практически исключена, так как ему, попросту говоря, некуда переходить. Тогда из всего спектра видимого света молекула не отдает предпочтения ни одному участку. Такие молекулы не имеют окраски. В растворе они бесцветны, а в твердом состоянии белые. К

такому типу красящих веществ относятся оксид цинка, оксид магния, фосфат и сульфид цинка, сульфат бария. Как видите, это все соединения элементов II группы периодической системы с полностью завершенными внутренними электронными оболочками.

Подобные соединения прямо могут служить неорганическими красителями — пигментами. В качестве красителей используются такие индивидуальные соединения, как, например, белила — оксид цинка или оксид титана (IV); чернь — это одно из аллотропных состояний углерода — сажа. Цвет может появиться лишь в том случае, если катион с подуровнями, заполненными электронами, связан с анионом, способным к значительной поляризации, например с тяжелыми ионами галогенов, таких, как  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ , некоторыми кислородсодержащими анионами  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  и целым рядом других. Соли и оксиды металлов, имеющих атомы с незаполненными оболочками, в большинстве своем обладают окраской. Ионы металла имеют примерно тот же цвет, который присущ им в водном растворе:  $\text{Cu}^{2+}$  — голубой,  $\text{Cr}^{3+}$  — зеленый и т. п. Существуют многочисленные анионы, способные придавать окраску ионам, особенно если это ионы металлов побочных подгрупп. Так, например, желтый анион  $\text{CrO}_4^{2-}$  так влияет на бесцветный катион серебра  $\text{Ag}^+$ , что в результате реакции (рис. VIII):



образуется красный осадок хромата серебра. В подобной же реакции бесцветный ион ртути  $\text{Hg}^{2+}$  образует оранжевое соединение  $\text{HgCrO}_4$ . Однако ион свинца — металла главной подгруппы IV группы, соединяясь с  $\text{CrO}_4^{2-}$ , так и оставляет желтым цвет хромата свинца  $\text{PbCrO}_4$ .

Взаимное влияние катионов и анионов позволяет варьировать оттенки цвета.

Поэтому чаще всего применяются соединения переменного состава: желтый крон — смесь хрома и сульфата свинца  $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$ , изумрудная зелень — гидроксид хрома переменного состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1,5 \div 2,5$ ), кобальт светло-фиолетовый и фиолетовый — фосфаты кобальта, гидратированные водой  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4$ .

Таким образом, окраска полярной молекулы зависит от наличия у катиона свободных электронных подуровней, от способности катиона поляризовать анион и соответственно от способности этого аниона к поляризации.

### Связь цвета вещества с положением элементов в периодической системе

Во втором разделе книги довольно подробно рассматривалась классификация элементов на основе энергетического состояния электронов, способных участвовать в образовании химических связей.

Напомним, что существуют *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Каждый из этих типов имеет свои особенности при образовании соединений. Появляющиеся продукты не всегда обладают цветом, в ряде случаев они бесцветные или белые.

Не имеют окраски неорганические вещества, молекулы которых образованы *s*- и *p*-элементами и имеют ионы с заполненными электронами оболочками: катионы щелочных и щелочноземельных металлов, анионы неметаллов первых трех периодов. К ним примыкают соединения (в основном оксиды) элементов, расположенных в периодической системе Д. И. Менделеева на условной границе металл — неметалл: сурьмы, висмута, свинца, алюминия. Из побочных подгрупп белый цвет имеют соединения элементов IV группы (переходные металлы): титан и цирконий. Причем цирконий, как более металлический элемент, входит

в состав веществ только в виде катиона  $Zr^{4+}$ , а титан и как катион, и в составе аниона. Широко применяются в качестве белых пигментов соли титановой кислоты: титанаты магния, кальция, бария и некоторых других элементов. Состав этих соединений таков, что у кислорода и катионов элементов II группы нельзя перевести электрон из основного в возбужденное состояние, так как нет свободных орбиталей, куда могли бы перейти электроны, запасшиеся энергией от светового кванта. У титана же и циркония слишком велика разница в величинах энергии между заполненными подуровнями и вакантными. У квантов видимого света просто не хватает энергии для возбуждения электронов.

Ионы, имеющие незавершенные оболочки, в большинстве случаев образуют окрашенные соединения. При этом, если анион не способен к сильной поляризации, то цвет вещества определяется катионом и соответствует окраске катиона в водном растворе: железа — желтой, меди — голубой и др.

У  $d$ -элементов IV периода цвет соединений определяется переходами электронов с одной  $d$ -орбитали на другую и переносом заряда на ион металла. Затягивая электроны с орбиталей аниона на вакантные орбитали своих атомов, катионы хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и некоторых других металлов придают соответствующую окраску всем своим соединениям. Этим же объясняется окраска ряда оксидов элементов с переходными свойствами (металлов).

Необходимо, однако, заметить, что появление возможности того или иного перехода определяется влиянием атомов, с которыми соприкасается атом данного  $d$ -элемента. Пять  $d$ -орбиталей занимают в молекуле несколько иное положение, чем в свободном атоме. Разница в энергиях этих орбиталей как раз соответствует энергии квантов видимой части электромагнитного излучения и обуславливает цвет вещества, содержащего ионы  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{7+}$ . Цвет некоторых веществ, например оксида железа (III)  $Fe_2O_3$  и гидроксида железа (III)  $Fe(OH)_3$ , определяется сразу двумя обстоятельствами: электронными переходами с одной  $d$ -орбитали на другую и переносом заряда с аниона на катион.

Потенциалы переноса заряда зависят от межатомных, межйонных, межядерных расстояний. Следовательно, и в

соединениях *d*-элементов большую роль играет деформируемость катиона и аниона.

Элементы больших периодов, расположенные внизу групп элементов, деформируются легко. Особенно если у них имеется много внутренних незавершенных слоев или 18-электронные оболочки. Это относится как к катионам металлов, так и к анионам неметаллов. Примером, подтверждающим такое поведение, может служить взаимное влияние ионов свинца  $Pb^{2+}$  и иода  $I^-$ . Оба они в водном растворе бесцветны и раствор иодида свинца тоже не имеет окраски.

Когда же из раствора начинает выделяться осадок этого соединения, то ионы сближаются друг с другом и выпадает красивый золотисто-желтый осадок кристаллов  $PbI_2$ . Здесь и катион и анион легко деформируются и происходит взаимная поляризация. Если ион сильно деформирует оболочку соседа, то говорят о его сильном поляризующем действии.

Росту деформируемости способствует увеличение радиуса иона и уменьшение положительного заряда ядра. Так как эти величины предсказуемы на основании периодического закона Д. И. Менделеева, то в принципе можно прогнозировать наличие цвета у того или иного соединения, составленного из каких-либо конкретных анионов и катионов. Возникновение цвета у оксида элемента и отсутствие окраски у фторида возможно потому, что кислородный ион поляризуется легче, чем ион фтора, так как у него меньше положительный заряд ядра и больше радиус. Анион серы деформируется еще легче, потому что у него больше внутренних электронных слоев и есть (правда, совсем пустые) *d*-орбитали, которые он использует при образовании химических связей. Однако катионы цинка  $Zn^{2+}$ , алюминия  $Al^{3+}$  и кремния  $Si^{4+}$ , несмотря на довольно большие радиусы, не способны к деформациям, так как у них велик заряд ядра.

### Разноцветные ионы одного металла

Известно, что цвет большинства неорганических соединений определяется состоянием окисления входящих в него ионов. Этим широко пользуются в аналитической химии. Возможности изменения цвета обусловлены как различным состоянием электронов в зависимости от степени окисле-

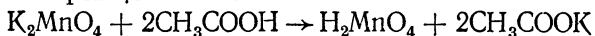


ния, так и изменением поляризующего действия этих ионов.

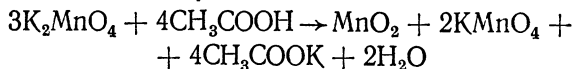
Ион марганца  $Mn^{2+}$  не обладает окраской в водном растворе. Удаление двух электронов с  $4s$ -орбитали не сильно затрагивает состояния внутренних  $d$ -электронов, которых у марганца как раз пять и каждый занимает одно из пяти возможных состояний. Однако более высокие степени окисления уже сильно влияют на эти электроны.

Кристаллы  $MnSO_4$  или  $MnCO_3$  бесцветны (иногда  $MnCO_3$  светло-розовый), но оксид  $MnO$  серо-зеленый,  $MnCl_2$  и  $Mn(NO_3)_2$  розовые. Если в морской воде создается повышенная концентрация марганца, то это сказывается на образовании кораллов, перламутра и жемчуга. В Японии существуют специальные подводные плантации, где разводят жемчужниц — двустворчатых моллюсков. У этих организмов на внутренней поверхности раковин откладываются пластинчатые слои арагонита — одна из кристаллических форм карбоната кальция (о второй — кальците — упоминалось в связи со сталактитами). Если в эти слои попадают ионы марганца, то слои начинают приобретать розовый оттенок и получается розовый жемчуг. Включения в них других ионов придает желтоватый оттенок, а очень редко жемчуг бывает даже черным. Так как жемчуг по составу — это карбонат кальция, то он может возникнуть и в подземных пещерах. В пещерах в Новом Афоне был обнаружен такой жемчуг в довольно значительном количестве.

Степени окисления марганца  $+3$  соответствует бурый цвет  $Mn_2O_3$  или черно-коричневый у  $Mn_3O_4$ . Правда, последнее соединение содержит не только  $Mn^{3+}$ , но и  $Mn^{4+}$ , который и углубляет цвет. В обычных условиях  $MnO_2$  — черные кристаллы. Ион  $Mn^{6+}$  может присутствовать только в составе аниона  $MnO_4^{2-}$ , окрашенного в зеленый цвет. Кислота  $H_2MnO_4$ , соответствующая этому аниону, в свободном виде не выделена, а образующаяся из солей при подкислении растворов манганатов:



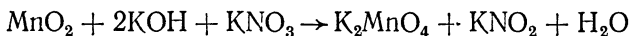
самопроизвольно распадается на темно-коричневый  $MnO_2$  и перманганат  $KMnO_4$ :



Аниону  $MnO_4^-$ , где степень окисления марганца самая высокая  $+7$ , соответствует уже иной — фиолетово-мали-

новый цвет. Каждый его наверняка видел — это цвет раствора «марганцовки» (рис. XI).

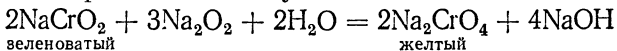
Такое разнообразие цветов соединений марганца различных степеней окисления и их одновременное сочетание в растворе позволило К. Шееле<sup>1</sup> назвать  $K_2MnO_4$  минеральным хамелеоном. В 1774 г. этот исследователь получил манганат калия сплавлением:



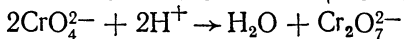
Продукт реакции дал с водой раствор зеленого цвета, но постепенно при стоянии на воздухе (под действием кислорода) стал превращаться сначала в синий, затем в фиолетовый и под конец стал малиновым (окраска  $MnO_4^-$ ).

Такое разнообразие цветов объясняется изменением характера ионов марганца. Чем выше степень окисления, тем больше поляризующее действие марганца. Дело доходит до того, что  $Mn^{+6}$  и  $Mn^{+7}$  являются одними из сильных окислителей. У воды они отбирают ион кислорода, создавая себе окружение из четырех ионов  $O^{-2}$ . Разница в состоянии лишь одного электрона определяет цвет — зеленый или фиолетово-малиновый, а кроме этого — окислительные способности.

Нечто похожее происходит и с ионами хрома. Гидратированный ион хрома  $Cr^{2+}$  голубого цвета. Это один из самых сильных восстановителей. Он неустойчив ни в растворе, ни в составе твердого вещества. Одно из его относительно стойких (в отсутствие воздуха) соединений — ацетат  $Cr(CH_3COO)_2$ . Поляризующее действие иона  $Cr^{2+}$  таково, что ацетат приобретает красный цвет. Ион  $Cr^{2+}$  стремится перейти в  $Cr^{3+}$ , который имеет в растворе уже другой цвет — зеленый, а некоторые из его соединений — фиолетовый (например,  $CrCl_3$ ). Окислением пероксидом натрия можно перевести хром в его высшую степень окисления +6:

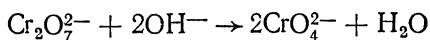


Такой ион  $Cr^{6+}$  может входить в состав аниона двух кислот: хромовой —  $H_2CrO_4$  и двуххромовой —  $H_2Cr_2O_7$ . Каждому из них свойственна своя окраска: первому — желтая, а второму — оранжевая. Перевести из одной формы в другую можно добавлением кислоты или щелочи:

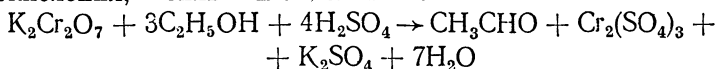


---

<sup>1</sup> Он известен тем, что первым открыл азот в воздухе.



Естественно, что хром, находящийся в высшей степени окисления, — сильный окислитель:



Степень окисления определяется состоянием валентных электронов. Каждой степени окисления соответствует свой цвет и свой характер. От голубого неустойчивого иона  $+2$  с восстановительными свойствами до  $\text{Cr}^{6+}$  — окислителя проходит целая гамма цветов. Изменение свойств иона и изменение цвета имеют одну и ту же основу — определенное состояние электронов. Переход от одной степени окисления к другой делает электронную систему иона чувствительной к световым квантам строго определенной энергии, соответствующей разнице энергетических  $d$ -подуровней. Многообразие цвета ионных состояний одного и того же элемента доказывает, что это различие довольно тонкое.

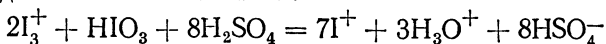
Подобные цветовые гаммы существуют и у других переходных элементов. В качестве примера приведем изменение цвета твердых соединений — оксидов и растворов галогенидов ванадия (табл. 5).

Таблица 5

Цветовая гамма соединений ванадия  
различной степени окисления

Степень окисления	Твердое вещество порошок		Раствор	
	формула соединения	цвет	формула соединения	цвет
$V^{+1}$	$\text{V}_2\text{O}$	Светло-серый	—	—
$V^{+2}$	$\text{VO}$	Серый	$\text{VCl}_2$ $\text{VBr}_2$ $\text{VI}_2$	Зеленый Коричневый Красный
$V^{+3}$	$\text{V}_2\text{O}_3$	Черный	$\text{VCl}_3$ $\text{VBr}_3$ $\text{VI}_3$	Фиолетовый Черный Черный
$V^{+4}$	$\text{VO}_2$	Темно-синий	$\text{VCl}_4$ $\text{VI}_4$	Красно-коричневый Красный
$V^{+5}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	Оранжевый	$\text{HVO}_3$	Бледно-желтый

Изменение цвета растворов в соответствии со степенью окисления свойственно и неметаллам. Так, иод в свободном состоянии имеет фиолетовый цвет. В 100-процентной серной кислоте раствор иода имеет розовый цвет, он соответствует комплексному иону  $I_3^+$ . Этот комплекс состоит из молекулы иода и адсорбированного на ней катиона  $I^+$ . При добавлении окислителя:



цвет раствора, где присутствует в основном ион  $I^+$ , становится темно-синим.

### Среда воздействует на цвет

Катионы, анионы в растворе окружены оболочкой растворителя. Слой таких молекул, непосредственно примыкающих к иону, называют сольватной оболочкой (от слова *solver* — растворять). Число входящих сюда молекул определить трудно. Нас, впрочем, интересует иной эффект сольватации.

В растворах ионы могут воздействовать не только друг на друга, но и на окружающие их молекулы растворителя, а те в свою очередь на ионы. При растворении и в результате сольватации возникает цвет у иона ранее бесцветного. Например, безводные  $CuF_2$  и  $CuSO_4$  белые, а их растворы окрашены в голубой цвет. Это окраска гидратированного иона меди. В его ближайшее окружение входит как минимум шесть молекул воды. Четыре из них связаны с ним прочно, а две — слабо. Замена окружения иона из плохо деформируемых ионов  $F^-$  и  $SO_4^{2-}$  на легко поляризуемые молекулы воды приводит к появлению цвета. Удаление воды (например, выпариванием) приводит к выпаданию кристаллогидратов того же цвета. Ведь в них содержатся молекулы воды. Так, в кристаллогидрате сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  четыре из пяти молекул размещены вокруг иона меди, а пятая занимает промежуточное положение и связана как с  $Cu^{2+}$ , так и с группой  $SO_4^{2-}$  (рис. 29).

Замена молекул воды на аммиак углубляет цвет. Аммиачные молекулы деформируются легче и интенсивность окраски усиливается. При этом следует учесть, что происходит более тесное взаимодействие катиона  $Cu^{2+}$  с аммиаком — образуется комплексный ион  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . На усилении интенсивности цвета  $Cu^{2+}$  основана и извест-

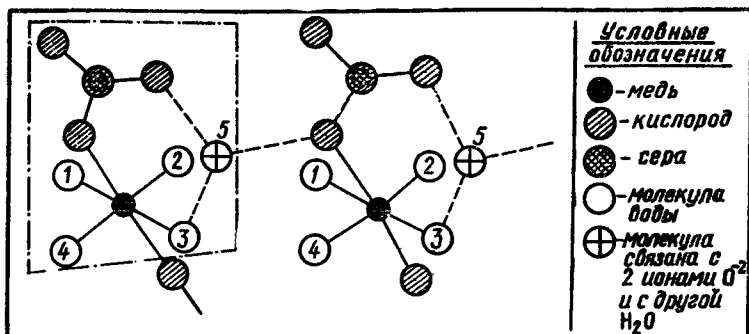


Рис. 29. Схема строения кристаллогидрата медного купороса. В рамку заключена одна молекула  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Штрих означает, что молекула  $H_2O$  связана с двумя ионами кислорода и другой молекулой воды.

ная реакция на многоатомные спирты. Голубой осадок  $Cu(OH)_2$  переходит в интенсивный синий при образовании глицерата меди. Органическая молекула легко деформируется под действием иона меди. В случае меди деформация, видимо, влияет на устойчивость одного из  $d$ -электронов меди. Он становится способным, поглощая уже длинноволновые кванты, переходить в возбужденное состояние. Если легко деформируемый анион вытесняется из окружения катиона менее поляризуемым, то окраска может исчезнуть вовсе. Например,  $PbI_2$  в твердом виде золотисто-желтый, а в растворе бесцветен. При растворении и последующей диссоциации ион  $I^-$ , окружавший свинец в твердом соединении, заменяется труднее деформируемыми молекулами воды. А раз нет деформации, то исчезает и цвет.

Еще более резко, чем просто растворение, может сказываться на цвете соединения замена одного растворителя другим. Синий раствор (рис. IX)  $CoCl_2$  в этиловом спирте при разбавлении его водой становится розовым. Вместо привычного голубого цвета гидратированных ионов меди появляется зеленый, если белый порошок безводной соли  $CuCl_2$  растворить не в воде, а в этиловом спирте.

Причиной изменения окраски является различная деформируемость молекул растворителей и катионов, испытывающих в свою очередь поляризующее действие со сто-

роны молекул воды или этанола. Подвижные легко возбуждающиеся электроны становятся способными поглощать иные кванты видимого цвета. Ион кобальта в воде менее поляризован и для его «цветных» электронов требуются более короткие лучи. Он пропускает или отражает длинноволновые, отчего его водный раствор кажется розовым. В спиртовом растворе меди в отраженных лучах уменьшается доля синих лучей, и спиртовой раствор становится зеленым. При замене растворителя окраска даже может вовсе исчезнуть. Цветной ион становится как бы невидимкой: в воде бесследно исчезает золотисто-желтая окраска  $PbI_2$ . Исчезновение объясняется тем, что вещество распадается на отдельные ионы, каждый из которых бесцветен, будучи вместе в осадке, они обуславливают цвет. Точно так же происходит с димерными молекулами  $Al_2Cl_6$ , которые имеют синий цвет в этаноле и лишаются окраски в воде, потому что при диссоциации вода разобщает катионы  $Al^{3+}$  и анионы  $Cl^-$ .

Иногда исчезновение цвета происходит и без распада вещества на ионы.

Ярко-красная соль иодида ртути  $HgI_2$  становится совершенно бесцветной при растворении в эфире. Специальными исследованиями установлено, что молекулы находятся в растворе в недиссоциированном виде. Причиной исчезновения окраски, как полагают, является уменьшение деформации ионов. В эфире образуются сольватные комплексы типа  $[HgI_2(\text{эфир})_x]$ . Число частиц, на которых оказывает свое поляризующее действие катион  $Hg^{2+}$ , возрастает: ведь наряду с двумя легко деформируемыми ионами  $I^{1-}$  появляется несколько молекул эфира. Силовое поле катиона дробится между частицами. Его действия уже не хватает, чтобы вызвать поляризацию всех частиц сразу. Деформация каждой из них мала, а у анионов  $I^{1-}$  становится существенно меньше, чем в твердом состоянии. Следствием такого изменения взаимодействия становится исчезновение цвета. Нужно всего лишь наполовину уменьшить действие двухзарядного катиона ртути на анион иода, чтобы уменьшилась их деформация до такой степени, что молекула становится неокрашена, даже если при этом возрастают ее размеры. Именно так обстоит дело, когда к ярко окрашенному осадку  $PbI_2$  или  $HgI_2$  приливают избыток раствора иодида калия. Образующиеся ионы  $[PbI_4]^{2-}$  и  $[HgI_4]^{2-}$  окраски в видимом свете не имеют.

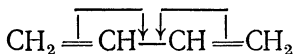
Известно, что кристаллический иод практически нерастворим в воде. В 100-процентной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется розовый раствор, а в 30-процентном олеуме 0,5 М раствор иода имеет коричневый цвет, такой же, как и в этиловом спирте. Растворители меняют состояние молекул и ионов. В среде концентрированной серной кислоты существуют комплексы и ионы: розовый —  $\text{I}_3^+$ , синий  $\text{I}^+$ , коричневый  $\text{I}_5^+$ .

### Основы структурной теории цветности органических молекул

Попытки связать цвет органического вещества с его структурой предпринимаются исключительно давно. Примерно сто лет назад была выдвинута первая теория, соединившая окраску с наличием в молекуле соединений определенных групп атомов.

Особое значение для структуры окрашенного соединения имеет цепочка атомов С, связанных друг с другом чередующимися двойными и одинарными связями:  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  и т. д.

В таких цепочках проявляется эффект сопряжения. Происходит как бы выравнивание двойных и одинарных связей:



Перекрытие орбиталей, на которых находятся  $\pi$ -электроны, таково, что появляется возможность образования как бы дополнительной связи и между теми углеродными атомами, которые соединены одинарной связью; все атомы охватываются едиными молекулярными орбиталями. Электрон получает возможность передвигаться по всей молекуле в целом.

С подобным эффектом сопряжения мы встречаемся при изучении свойств бензола, у которого невозможно различить отдельные двойные и одинарные связи; да их в молекуле  $\text{C}_6\text{H}_6$  и нет — все связи равноценные (рис. 30).

Однако образование таких делокализованных  $\pi$ -связей накладывает ограничение на строение молекулы: чтобы электронные орбитали могли перекрываться, атомы в молекуле должны лежать хотя бы примерно в одной плоскости.

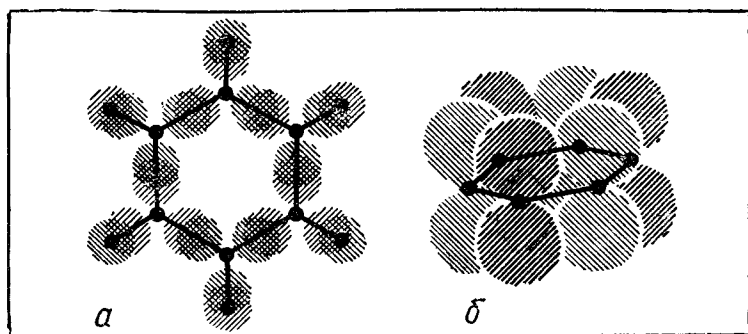


Рис. 30. Электронное строение молекулы бензола:

*a* —  $\sigma$ -связи; *b* —  $\pi$ -связи.

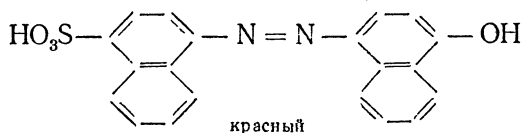
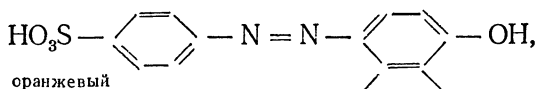
Опытным путем еще до того, как были открыты закономерности электронного строения и его изменение при взаимодействии молекулы вещества с лучом света, удалось подметить наиболее важное во влиянии структурных фрагментов молекул на цвет соединений. Так оказалось, что удлинение цепи сопряженных двойных связей приводит к переходу от бесцветного или слабоокрашенного к темным цветам:

$\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH} = \text{CH}) - \text{C}_6\text{H}_5$  (стильбен) — бесцветный

$\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH} = \text{CH})_3 - \text{C}_6\text{H}_5$  (дифенилгексатриен) — желтый

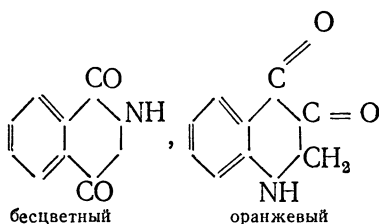
$\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH} = \text{CH})_6 - \text{C}_6\text{H}_5$  (дифенилдодекагексаен) — коричнева-то-оранжевый

Если вместо простых ароматических ядер (типа бензольных) появляются конденсированные (типа нафталина), то это вызывает углубление цвета.

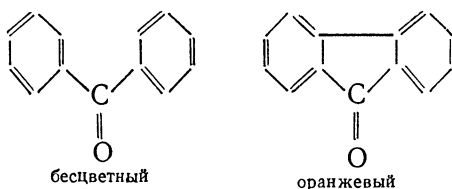




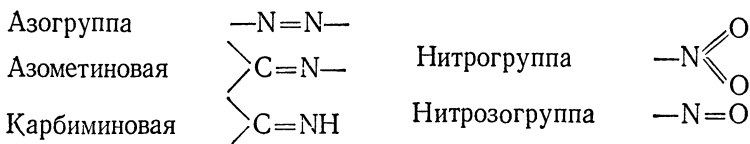
Группы  $C=O$ , связанные друг с другом, вызывают более глубокий цвет соединения:



Более прочная и более тесная связь между атомами углерода, относящимися к отдельным частям молекулы, приводит к более интенсивной и более глубокой окраске:



Кроме цепей сопряжения, ответственными за цвет являются и другие группы атомов, между которыми тоже имеются ненасыщенные связи. Такие группы, благодаря которым возникает возможность появления цвета у вещества, получили название хромофоров от греческих слов «хрома» — цвет и «форео» — несу, иначе говоря — «несущие цвет». Вот примеры нескольких таких групп:



Вещества, содержащие хромофоров, называются хромогенами. Сами по себе эти вещества еще не являются красителями, потому что не отличаются ни яркостью, ни чистотой цвета. Объясняется это тем, что хотя и происходит в таких молекулах перераспределение электронов и их энергии, но не настолько, чтобы избирательно и в значительном количестве поглощать кванты света только одной

определенной длины волны. Такая возможность появляется лишь после того, как в молекулу соединения будут введены группы, отличающиеся либо резко выраженным сродством к электрону, либо способные свои электроны в значительной мере отдавать в общее пользование. Одним словом, такие группы, которые резко меняют состояние электронов в хромофорных группировках.

Группы, усиливающие окраску веществ, называются ауксохромы (от греческого слово «ауксо» — увеличиваю). Существует два типа таких групп:

Электронодонорные	Электронофильные
—OH, —NH <sub>2</sub> , —SH, —OCH <sub>3</sub> , —NHCH <sub>3</sub> , —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—NO <sub>2</sub> , —NO, —COCH <sub>3</sub>

Только после введения ауксохромов цвет соединения становится чистым (начинается избирательное поглощение лучей определенной длины волны) и достаточно интенсивным (падающий свет легко сдвигает электроны в молекуле). Наибольший эффект достигается, когда в молекуле соединения присутствуют одновременно и электронодонорные и электронофильные группы атомов. Одни из них отдают, а другие соответственно притягивают электроны общей электронной системы молекулы.

Итак, из структурных особенностей органических молекул для появления цвета у вещества имеют значение следующие: 1) цепочка из чередующихся одинарных и двойных связей (при этом в такой цепочке могут участвовать и двойные связи не только между углеродными атомами); 2) наличие групп или атомов, сильно притягивающих или, наоборот, легко отдающих свои электроны в общую электронную систему молекул; 3) атомы в молекуле должны лежать в одной плоскости (или весьма близко к этому состоянию).

Все это подчинено одной цели — легкости воздействия квантов видимого света на электронную систему молекул и перевод ее в возбужденное состояние.

Теперь нам предстоит сделать следующий шаг — связать указанные выше особенности структуры органических цветowych веществ с наличием у них цвета.

Рассмотрим механизм возникновения цвета в органических веществах. Конечно, только после открытия электрона и появления квантовомеханической теории химических связей стало возможно объяснить структурные особенно-

сти, определяющие цвет того или иного вещества. Поглощение молекулой порции световой энергии из падающего на нее потока света вызывает ее переход в возбужденное состояние. Энергия падающего луча переходит в энергию электронов, или, проще говоря, электроны запасаются энергией.

### Механизм возникновения цвета вещества

Энергия, воздействующая на молекулу при попадании на нее ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения, расходуется на несколько процессов. Во-первых, на движение молекулы как целого, в основном на ее вращение. Во-вторых, на увеличение энергии колебаний отдельных фрагментов молекулы. В-третьих, основная часть энергии падающих квантов тратится на перевод электронов с их нормального энергетического уровня (основного) на более высокий (возбужденный).

Прежде всего следует уточнить, какие из электронов способны взаимодействовать с видимым светом, а уж после этого выяснить, как меняется состояние таких электронов с изменением структуры молекул.

Точные приборы способны указать нам тот квант света, который усваивается веществом. Напомним читателям, что соотношения энергии  $E$  и частоты  $\nu$  (или  $\lambda = c/\nu$  — длины волны) падающего света таковы:

$$E = h\nu, E = hc/\lambda$$

Следовательно, зная, какова длина волны  $\lambda$  поглощенного кванта, легко определить, какая энергия требуется для возбуждения данной молекулы (или для 1 моль —  $N_A$  молекул):

$$E = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda} = \frac{28000}{\lambda} \cdot 4,2 \text{ (кДж/моль)}$$

Внутренние электроны в атомах прочно связаны. Для их возбуждения требуются жесткие рентгеновские лучи, несущие  $10^3$ — $10^6$  кДж/моль. Следовательно, энергия видимого света (450—290 кДж/моль) слишком мизерна, чтобы оказывать хоть какое-нибудь заметное воздействие на эти электроны.

Внешние электроны (участвующие в химической связи) более легко меняют свое состояние. Для их возбужде-

ния требуются значительно меньшие порции энергии. Ее величина определяется характером химической связи, в которой они принимают участие. Имеются два основных вида соединения атомов углерода в органических молекулах:  $\sigma$ - и  $\pi$ -связь. При образовании первой из них электронные орбитали двух атомов, перекрываясь, образуют единое облако из двух электронов, сосредоточенное вдоль прямой, соединяющей ядра соседних атомов. Связь ковалентная, прочная, для ее разрыва требуется более 2500 кДж/моль, а для возбуждения необходима энергия в 760 кДж/моль. Это соответствует поглощению излучения с длиной волны менее 200 нм, т. е. в области жесткого ультрафиолета.

Иное дело  $\pi$ -связь. Электронные облака в этом случае (рис. 30) расположены перпендикулярно оси, соединяющей центры атомов. Волновые электронные орбитали имеют вид «восьмерок», ориентированы параллельно друг другу и перекрываются «боками». Прочность такой связи в полтора раза меньше, чем у  $\sigma$ -связи, но зато электроны, входящие в нее, более подвижны. Облака  $\pi$ -электронов одного атома могут перекрываться с двумя соседними, расположенными по сторонам. Тогда получаются системы, внутри которых  $\pi$ -электроны получают возможность относительно свободно перемещаться от атома к атому. Если система получается замкнутой, то в такой молекулярной системе циркулируют электроны, как в замкнутом проводнике (рис. 31).

Пример такой молекулы является собой бензол. Конечно, надо иметь в виду, что вероятность течения потока  $\pi$ -электронов в одном направлении равна вероятности течения в противоположном направлении. В обычных условиях  $\pi$ -электронный ток никак себя не обнаруживает. Но, помещая молекулу в магнитное поле, можно облегчить движение электронов в одном направлении и затруднить их

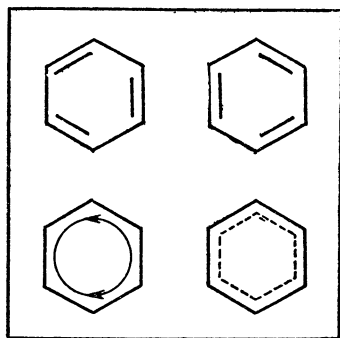
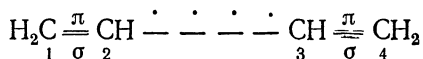


Рис. 31. Эффект сопряжения в молекуле бензола и  $\pi$ -электронные токи.

движение в обратном. Действительно, бензол в магнитном поле обнаруживает необычные магнитные свойства — повышенный диамагнетизм. Эти и другие подобные опытные данные доказывают подвижность  $\pi$ -электронов в молекулах бензола и других соединениях.

Существование во многих органических молекулах целых систем  $\pi$ -электронов, принадлежащих одновременно нескольким атомам, накладывает своеобразный отпечаток на химические и оптические свойства этих молекул. Во-первых, возбуждаются электроны  $\pi$ -связи гораздо легче, чем  $\sigma$ -электроны. Во-вторых,  $\pi$ -связи перекрываются и в том случае, когда атомы разделены одной  $\sigma$ -связью, т. е. имеется чередование двойной и одинарной связи. В этом случае происходит «эффект сопряжения», о котором говорилось в начале предыдущего раздела. Так как это важнейшее условие механизма возникновения цвета, то рассмотрим это подробнее на примере бутадиена. В бутадиене две связи, относящиеся к крайним атомам (1 и 4).



содержат  $\pi$ -электроны, то вследствие близости этих связей  $\pi$ -облака «перекрываются» и получается единая сопряженная система  $\pi$ -электронов. Это и отмечают пунктиром между атомами 2 или 3. Следовательно, в случае «перекрывтия» изменяются не только заряды на атомах, но и электронная плотность на каждой связи. Атомы 2 и 3 соединены связью, которая отчасти похожа на двойную — облако  $\pi$ -электронов выравнивает различия между связями (если между атомами 1 и 4 имеется цепочка из группы  $\text{CH}_2$ , то облака  $\pi$ -электронов не перекрываются и сопряжение нарушается). Делокализация  $\pi$ -электронов в бензоле и других ароматических углеводородах приводит к тому, что обычные формулы с двойными связями лишаются смысла. Поэтому ядро бензола обозначают либо шестиугольником с кольцом в средней части, либо связывают атомы дополнительным пунктиром. Имеется еще одна особенность системы сопряженных связей: чем длиннее цепочка таких связей, тем легче происходит смещение  $\pi$ -электронов. При достаточном удлинении уже фотоны видимого света переводят  $\pi$ -электроны в возбужденное состояние (рис. 32).

Например, красящее вещество томатов — ликопин — красно-оранжевого цвета, так как имеющаяся в нем це-

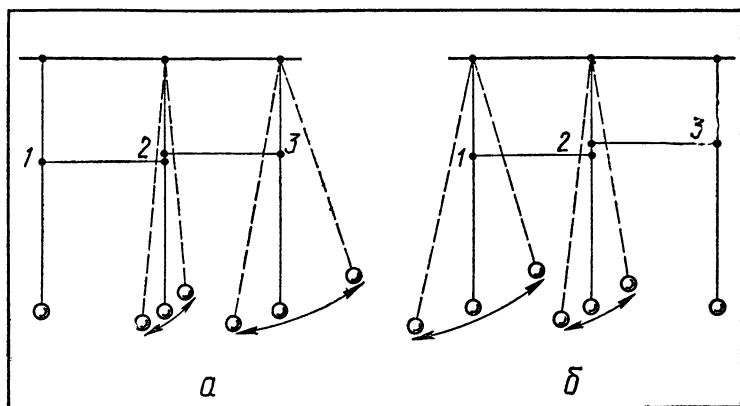
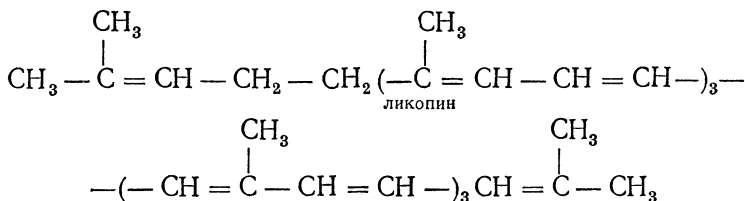


Рис. 32. При эффекте сопряжения энергия в сложных молекулах, как в связанных маятниках, может передаваться с одной связи на другую, например со связи 2—3 (а) на связь 1—2 (б).

почка чередующихся двойных и одинарных связей возбуждается сине-голубыми лучами с длиной волны 480—510 нм:



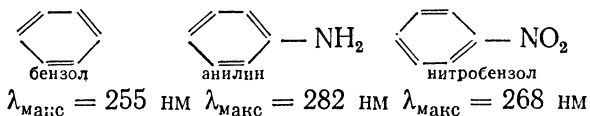
Сказанное о подвижности  $\pi$ -электронов между двумя атомами углерода относится и к тем структурам, где имеются  $\pi$ -связи между углеродом и азотом, двумя атомами азота и т. д. Включаясь в систему сопряженных связей, они также способствуют подвижности  $\pi$ -электронов и удлиняют цепь сопряжения.

Наличие подвижной системы электронов облегчает перевод молекулы в возбужденное состояние. Молекулы одного и того же вещества в возбужденном и невозбужденном состоянии существенно отличаются друг от друга. Переход в возбужденное состояние связан с перераспределением электронной плотности: в одних местах молекулы электронов становится меньше (они уходят из этих точек),

а в других больше. Соответственно этому в тех точках, откуда электроны ушли, появляется положительный заряд, которого не было у молекулы в невозбужденном состоянии. В тех местах, где увеличилась электронная плотность, появился отрицательный заряд. Таким образом происходит поляризация молекулы.

Интенсивность поглощения света и появление того или иного цвета у вещества зависит в основном от той легкости, с которой происходит смещение  $\pi$ -электронов при взаимодействии со световыми квантами. Легкость увеличивается, если у молекулы еще в нормальном невозбужденном состоянии имеется некоторое смещение электронов от одних атомов к другим. Иначе говоря, уже имеется некоторая поляризация молекулы. Вследствие этого уменьшается разность уровней энергии между основным и возбужденным состояниями. Энергия, потребная для возбуждения, становится меньше. Облегчение перехода молекулы в возбужденное состояние обуславливает избирательное поглощение квантов световой энергии с длинами волн уже в интервале видимого участка спектра.

Для бензола, анилина и нитробензола поглощаемые ими кванты лежат в ультрафиолетовой области:



Эти соединения представляются нам бесцветными, хотя в них имеется цикл с сопряженными связями и ауксохромы:  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{NO}_2$ . Первый из ауксохромов способен сдвигать свою неподеленную пару электронов азота в сторону бензольного кольца (рис. 33), а второй — оттягивает  $\pi$ -электроны цикла в свою сторону. При совместном присутствии этих групп в соединении *пара*-нитроанилина  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$  электронная система смещена от амино-к нитрогруппе. В итоге вещество становится способным в значительной степени поглощать лучи видимой части спектра и приобретает желтую окраску.

Таким образом способность к поляризации увеличивается, если есть в молекуле цепочки из связей, по которым электроны могут легко перемещаться. Эта способность особенно сильно возрастает, если по концам цепочки из атомов

—CH=CH—CH=CH— стоят заместители, облегчающие сдвиг электронов. Тенденция к поляризации под действием электромагнитного излучения — общее свойство всех веществ. Наличие цвета и интенсивность его зависят от легкости поляризации молекул. Однако для большинства из них требуются кванты большой энергии — ультрафиолетовый свет. Цветом среди органических веществ обладают те, молекулы которых способны поляризоваться под действием небольших квантов, которые несет видимый свет и их энергии достаточно для возбуждения электронов.

Значит, все те структурные изменения, которые, не нарушая плоскостное строение молекулы, будут способствовать сдвигу  $\pi$ -электронной системы молекулы, ее поляризации и появлению у нее постоянного распределения положительного и отрицательного зарядов, облегчают переход ее в возбужденное состояние под действием квантов видимого света, т. е. обуславливают появление цвета. Пусть читатель простит автору эту длинную и тяжеловатую фразу, но в ней заключена суть механизма появления цвета органических веществ.

### Как управлять цветом органических веществ

Известно немного природных органических красителей — всего несколько десятков. Остальные же получены искусственно, и в настоящее время их насчитывается несколько тысяч. Первые из них были получены в 1856 г. английским химиком У. Перкиным окислением смеси анилина и почти одновременно с ним в Варшаве профессор Я. Набасон выделил химическим путем красный краситель, названный фуксином за сходство его цвета с окраской цветка фуксии. За 120 лет, благодаря бурному развитию химической науки и промышленности, исследователи научились целенаправленно проводить синтез красящих ве-

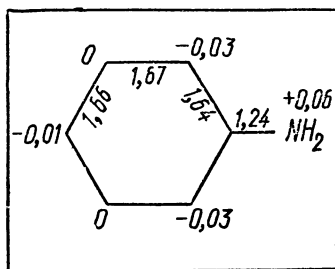


Рис. 33. Распределение электронной плотности в молекуле анилина.

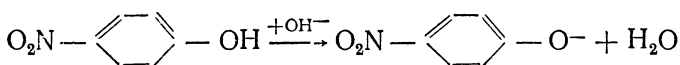
Цифры у атомов указывают долю от заряда электронов, внутри цикла обозначены длины связей.



ществ и создавать красители с заранее известными качествами.

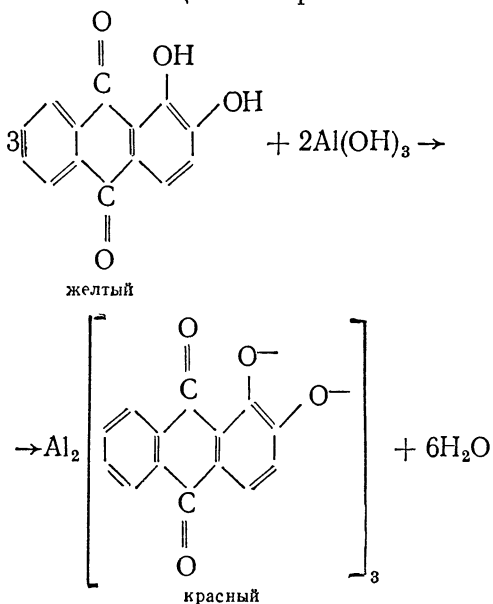
Цвет органического соединения обусловлен поглощением видимого света и зависит от легкости перехода в возбужденное состояние  $\pi$ -электронов системы сопряженных связей. Следовательно, любое изменение в молекуле, затрагивающее состояние таких электронов, отражается на окраске. Вот руководство к действию при создании вещества, обладающего цветом.

Бесцветную молекулу, содержащую цепь сопряжения, можно превратить в цветную, если вызвать ее ионизацию. Так добавлением основания к бесцветному *пара*-нитрофенолу



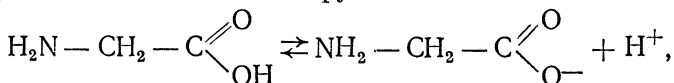
можно получить *пара*-нитрофенол, окрашенный в желтый цвет.

Широко известна качественная реакция на катион алюминия — получение соединения красной окраски с ализарином. Этот метод определения в растворе катиона  $\text{Al}^{3+}$  основан на ионизации ализарина:

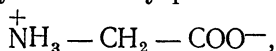


Большинство молекул органических красителей имеет строение, которое позволяет назвать их внутренними солями. Такая способность строения присуща и аминокислотам.

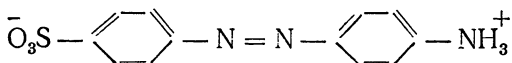
Вспомните, что у них есть две группы с противоположными качествами: аминогруппа  $\text{NH}_2$  — со свойствами основания и способностью присоединять к себе катион  $\text{H}^+$  (как это делают основания) и кислотная карбоксильная группа —  $\text{COOH}$ , отщепляющая  $\text{H}^+$ . В том случае, когда молекула аминокислоты ионизируется



отделившийся катион водорода может присоединиться к аминогруппе. Получается «внутренняя соль»



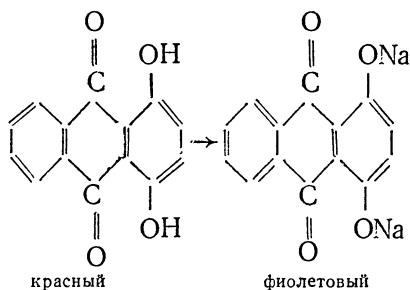
в которой имеются противоположные электрические заряды, находящиеся в разных частях одной и той же молекулы. Такова же особенность строения и большинства красителей:



Таким образом, ионизация молекулы, осуществленная любым способом, приводит к усилению окраски, если в результате ионизации усиливается смещение электронов в системе сопряженных связей.

Способы ионизации молекул могут быть самые разнообразные. Наиболее распространенным, по-видимому, является изменение кислотности среды. Этим способом пользуются при крашении тканей путем изменения среды, переводя краситель из одной формы в другую. В химической практике широко распространено применение индикаторов, цвет которых меняется в зависимости от среды. На рисунках XII и XIII показано изменение цвета индикаторов в зависимости от pH раствора.

Другим действенным способом изменить цвет органического красителя служит солеобразование. Если катион металла замещает водород в группе —  $\text{OH}$ , то цвет углубляется, например, у хиназарина с красного до фиолетового



Если солеобразование происходит за счет присоединения к аминогруппе и превращения ее в  $\text{NH}_3$ , то окраска повышается и может даже совсем исчезнуть.

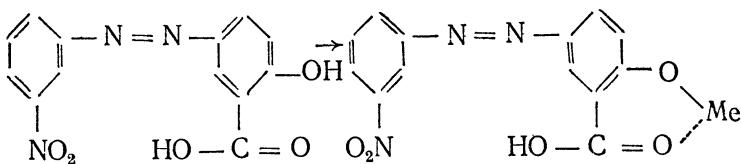
Взаимодействие с ионами металлов может приводить к образованию устойчивого комплексного соединения. Чаще всего такими ионами являются ионы переходных элементов. Металл входит в молекулу так, что с одним из ее атомов он образует обычную валентную связь, а с другим — координационную. Такой вид связи заключается в том, что ион металла предоставляет для связи пустую  $d$ -орбиталь, а атом (обычно это N или O) — свою неподеленную пару электронов.

Возникает такой вид кооперации, или, точнее, координации, при которой неподеленная пара электронов из системы молекулы «затягивается» в электронную оболочку атома. Если это значительно изменяет состояние электронов молекулы, то соответственно меняется и цвет. Ализарин желтого цвета дает комплексы разного цвета:

Ион	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
Цвет	красный	коричневый	фиолетовый

Если же образование комплексного соединения существенно не меняет электронную оболочку атомов, входящих в систему сопряженных связей, то на цвете это не отражается.

Так, азокраситель желтого цвета:

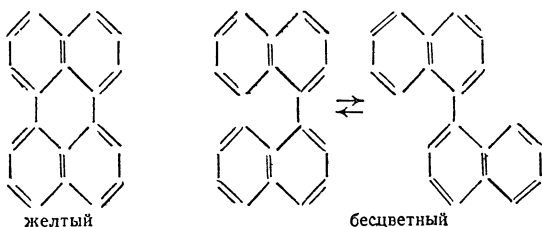


после воздействия с солями металлов остается по-прежнему желтым. Неподделенные электроны атома кислорода карбоксильной группы, за счет которых возникла координационная связь молекулы с ионом металла, не участвует в смещении  $\pi$ -электронов в сопряженной системе.

### Пространственная структура молекул

В предыдущих разделах, при обсуждении зависимости цвета от состояния системы электронов, предполагалось, что смещение  $\pi$ -электронов во всех случаях происходит без затруднений вдоль всей системы сопряженных связей в молекуле. В действительности это возможно лишь в том случае, когда все связи в молекуле находятся более или менее в одной плоскости и сама она имеет плоскостное строение. Если же молекула по каким-либо причинам приобретает иную форму (рис. 34), какие-либо ее фрагменты поворачиваются или выходят из плоскости, то взаимодействие  $\pi$ -электронных облаков нарушается. Это приводит к частичному или полному разобщению цепи сопряжения.

Из двух приведенных ниже молекул одна имеет цвет, а другая нет:



Из-за того что во второй структуре имеется возможность свободного вращения вокруг  $\sigma$ -связи, соединяющей два нафталиновых кольца, нарушается система сопряженных связей. Половинки молекулы имеют цепочку в два раза короче и для возбуждения  $\pi$ -электронов требуются фотоны ультрафиолетового излучения.

Иногда разрыва системы сопряженных связей полностью не происходит, но введенные в состав молекул какие-либо объемные группы заставляют ее каким-то образом

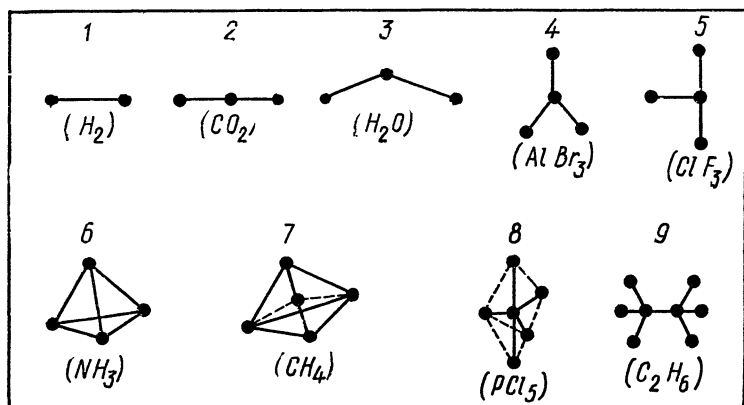
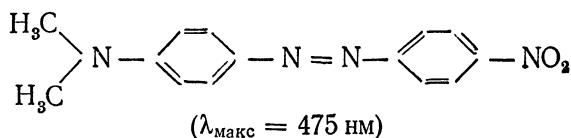
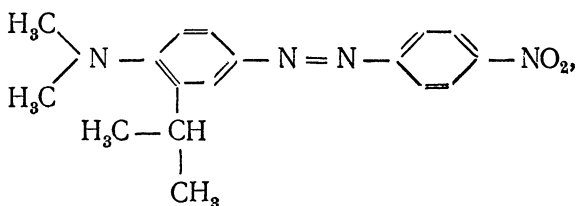


Рис. 34. Различная пространственная форма молекул,

изгибаться, закручиваться. Например, если в молекулу красителя:



ввести объемную изопропильную группу



то цвет практически исчезнет, останется лишь легкая желтизна ( $\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$ ). Располагаясь около бензольного кольца, введенная группа  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  теснит группу  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и «выдавливает» ее из плоскости. Неподделенные электроны атома азота уже не так сильно взаимодействуют с системой бензольного кольца. Поэтому ослабля-

ется сдвиг электронов от азота и нарушается вся поляризация в молекуле.

Изменения цвета, связанные с необходимостью для молекулы находиться целиком в одной плоскости, объясняются особенностями  $\pi$ -электронов. Их электронные облака симметричны относительно осей, соединяющих центры атома, т. е. они лежат на одинаковом расстоянии «выше» и «ниже» этой оси. Облака  $\pi$ -электронов ориентированы параллельно друг другу, наибольшее их перекрывание получается, если вся молекула плоская. Тогда  $\pi$ -электронные облака, как вода на ровной поверхности, равномерным неразрывным слоем охватывают всю молекулу (рис. 35). Искривление плоскости молекулы нарушает параллельность «восьмерок» и уменьшает степень их взаимного перекрывания. Меняется взаимодействие  $\pi$ -электронов и уменьшается возможность их смещения по цепочке сопряженных связей. Цвет соединения повышается, т. е. вещество поглощает более короткие волны.

В том случае, когда изменение формы молекулы происходит без значительного нарушения ее плоскостной конфигурации, цвет не исчезает и может даже стать более глубоким. Такая ситуация возможна, когда меняются

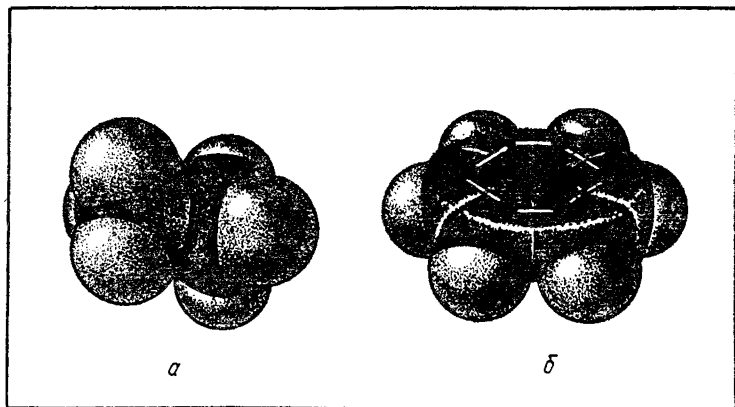


Рис. 35. Пространственная конфигурация молекул (модели Стюарта-Бриглеба):

*a* — этан; *б* — бензол ( $\pi$ -электронные облака в нем ровным слоем охватывают всю молекулу).

углы между направлениями связей атомов. При этом взаимное перекрывание  $\pi$ -электронов существенно не нарушается, так как оси их электронных облаков остаются параллельными. Углубление же цвета становится возможным потому, что (при изменении углов между связями) в молекуле возникает напряжение и уровень энергии уже основного состояния приближается к уровню возбужденного. Уменьшается разница в уровнях. Следовательно, для перевода молекулы в возбуждение требуются кванты с меньшей энергией, находящиеся ближе к красному краю спектра.

### Состояние красителя в растворе

Все вещества, относящиеся к органическим красителям, имеют сложные структуры, рассмотрение которых увело бы нас слишком далеко за рамки школьной программы. В нашем распоряжении имеется немного красителей, с которыми можно встретиться на уроках химии: лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Вот, пожалуй, весь набор. И все же автор предлагает присоединить к этому собранию еще метиленовый голубой, «синьку», употребляемую в домашнем хозяйстве при стирке для придания белью легкой голубизны. Раньше, до поры шариковых ручек, ее можно было встретить и в школе — она входила в состав голубых и фиолетовых чернил. Особенностью этого красителя является его способность обесцвечиваться па свету и снова обретать окраску в темноте, давать растворы различного цвета в зависимости от условий, в которых он находится.

Тиазиновые красители, к которым относится метиленовый голубой,— это соли, в которых непосредственно краситель находится в катионной форме, а анионом является хлор. Краситель может существовать как в виде мономерного ( $Mg^+$ ), так и в виде димерного ( $Mg_2^{2+}$ ) катиона со следующими максимумами в спектрах поглощения:

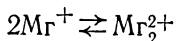
Общий спектр	620 и 667 нм
Мономер	665 нм
Димер	605 и 680 нм

Энергия связи катионов мономера в молекуле димера метиленового голубого составляет 2,5 кДж/моль.

Соотношение мономерной и димерной форм красителя зависит от целого ряда факторов: температуры, концентрации красителя, диспергирующей способности растворителя, состава ионной среды. Зависимость относительной высоты мономерного и димерного максимумов от температуры (рис. 36, 37) указывает на обратимую термическую диссоциацию димерного иона. Межмолекулярная связь между ними осуществляется дисперсионными силами, которые для многоатомных молекул красителей могут достигать большой величины. Есть веские основания считать, что между молекулярными ионами в димере создаются и водородные связи.

Димеризация начинается с концентрации красителя  $10^{-4}$  моль/л. Максимум димерного иона смещен на 50 нм в сторону коротких волн от максимума мономера. Для тиазиновых красителей у димерного иона наблюдается два максимума, расположенные по обе стороны от максимума мономера. В общем спектре (рис. 36) все три максимума (один мономерный и два димерных) накладываются таким образом, что получаются либо новые максимумы, либо точки перегиба.

На смещение равновесия



влияет концентрация красителя (в соответствии с принципом Ле Шателье) и ионный состав среды. С повышением концентрации красителя в водном растворе происходит

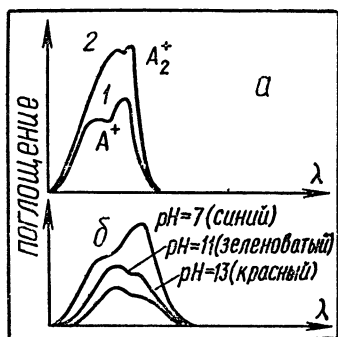


Рис. 36. Влияние: а — температуры (1 — 30°, 2 — 90°C) и б — кислотности среды на состояние и цвет красителя.

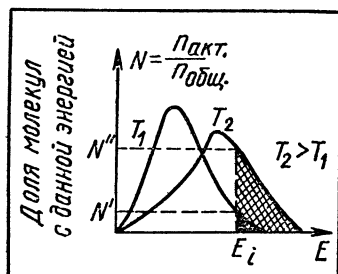


Рис. 37. Доля молекул с повышенной энергией  $E_i$  возрастает при нагревании от температуры  $T_1$  до  $T_2$ .



дальнейшая агрегация красителя в тримеры и более крупные агрегаты. В случае добавок щелочи интенсивность максимумов в спектре красителя падает (рис. 36). При этом меняется как соотношение агрегатных ансамблей красителя, так и цвет его. Причем окраска меняется в сторону поглощения длинных волн. Соотношение красителя зависит не только от ионной среды (т. е. содержания электролитов в растворе), но и от свойств самого растворителя.

Для определения состояния тех или иных красителей важно знать не только их электронную конфигурацию (иначе говоря, распределение электронной плотности по их структуре) и влияние растворителей на распределение электронного заряда в молекуле красителя. Здесь важнейшим свойством растворителя является диспергирующая способность растворителя. Молекулярная связь осуществляется силами дисперсии, которые для таких красителей, как метиленовый голубой, могут достигать довольно большой величины ввиду большого размера катиона красителя. Если разобщающая диспергирующая способность растворителя велика, то он понижает сцепление ионов красителя и, следовательно, влияет на смещение равновесия, например, в исследуемом нами случае на соотношение мономеров и димеров в растворах красителя.

Проведенные исследования позволили количественно установить влияние таких растворителей, как пиридин и этанол, на состояние красителя. В этиловом спирте при комнатной температуре (около 20°C) димеризация красителя метиленового голубого практически отсутствует. Максимум, соответствующий димеру, практически исчезает: он превратился в точку перегиба. Меняется при этом и цвет растворов красителя.

Следовательно, на состояние красителя в растворе действуют практически те же факторы, что и в случае неорганических молекул, имеющих цвет. Температура определяет кристаллическое состояние и агрегацию молекул (рис. 37). Кислотность среды, т. е. содержание катионов водорода, влияет на состояние молекул в растворе, так как изменяется распределение электронной плотности в молекуле. В зависимости от полярности растворителя меняется взаимодействие между ним и красителем, что сказывается на цвете раствора (рис. 38).

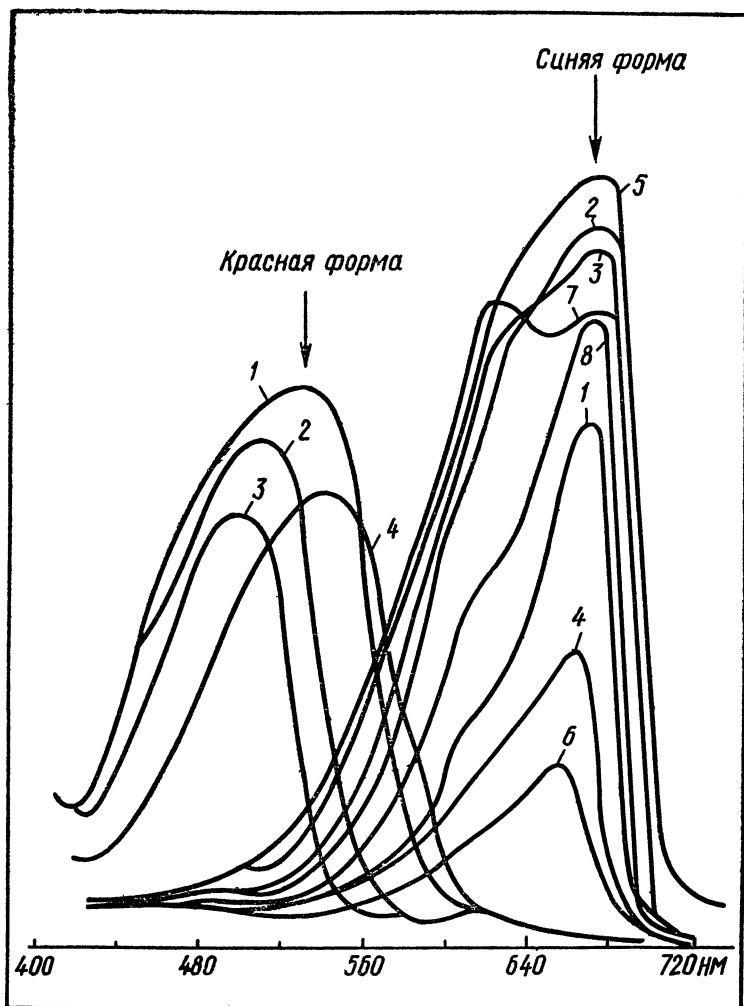


Рис. 38. Спектры синей и красной форм метилового голубого в различных растворителях: вода (1); ацетон (2); этанол (3); диоксан (4); пиридин (5); четыреххлористый углерод (6); метанол (7); бутанол (8).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

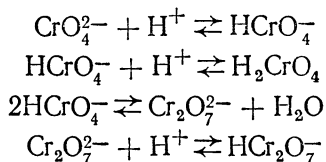
### Спектральный анализ

Техника выполнения опыта. Приготовьте крепкие растворы солей натрия, калия, бария, кальция. На конце нихромовой (можно медной) проволоочки сделайте ушко. Смочите кусочки фильтровальной бумаги растворами солей. Затем закрепите эти кусочки на ушко проволоочки и вносите поочередно в пламя. Наблюдайте и запишите появляющуюся окраску.

### Влияние кислотности среды на цвет

Техника выполнения опыта. Поместите в цилиндр 1-процентный раствор хромата калия. Разлейте раствор в два цилиндра. Один — оставьте для сравнения, в другой — добавьте 2 мл 1 н. раствора хлористоводородной кислоты, лимонно-желтая окраска переходит в оранжевую.

Пояснение к опыту. В щелочном растворе ион хрома (VI) существует в форме окрашенного в желтый цвет тетраэдрического иона хромата ( $\lambda_{\text{макс}} = 366$  нм). По мере понижения pH происходит протонизация хромат-иона с образованием ионов  $\text{HCrO}_4^-$  и последующая димеризация:



В результате образования иона дихромата раствор становится оранжевым.

### Гамма цветов одного красителя

Техника выполнения опыта. Измельчите свеклу и отожмите сок. Разбавьте слегка водой и разделите на четыре порции в стаканы емкостью 100 мл. В первый из стаканов прилейте разбавленный раствор уксуса. Во второй — слабый раствор нашатырного спирта. В третий — раствор стиральной соды. Четвертый стакан дополните

водой до половины объема. Наблюдайте образование целой гаммы различных цветов растворов.

**Пояснение к опыту.** Сок обыкновенной красной свеклы может служить в качестве примера зависимости цвета природных красителей от кислотности среды. В первом стакане среда кислая — цвет раствора пурпурный. Во втором — слабощелочная — раствор голубоватый, в третьем — окраска усилилась, так как среда щелочная. В нейтральном растворе цвет красителя бордово-коричневый и возможно выпадение хлопьев.

### Влияние температуры на цвет

**Техника выполнения опыта.** В два жаростойких стакана емкостью 0,05 л налейте 25 мл воды и 0,25 мл 0,01 н. раствора гидроксида натрия. Добавьте в каждый стакан по одной капле индикатора — фенолфталеин, растворы окрашиваются в малиновый цвет. Один стакан нагрейте до кипения — окраска исчезает.

**Пояснение к опыту.** Константа диссоциации воды сильно зависит от температуры. В разбавленных растворах щелочи  $[\text{OH}^-]$  не изменяется при нагревании, в то время как  $[\text{H}^+]$  увеличивается. Поэтому фенолфталеин, имеющий интервал перехода окраски при  $\text{pH}=8,3-10,0$ , при нагревании обесцвечивается, так как среда становится менее щелочной ( $\text{pH}<8,3$ ).

### Чернила из «дуба» и комплексы ализарина

**Выполнение опыта.**

1) На листьях дуба часто встречаются наросты, из которых можно добыть прочные и яркие чернила. Их следует растолочь, облить горячей водой и образовавшийся раствор слить. Добавляйте в него по каплям слабый раствор соли железа (III) до интенсивного окрашивания.

2) Для определения катиона алюминия применяется краситель ализарин — желтого цвета. При добавлении раствора солей алюминия он становится красным, железа — бурым, хрома (III) — фиолетовым.

**Пояснение к опыту.** При этих реакциях происходит комплексобразование красителя с ионом металла. Это влияет на состояние  $\pi$ -электронной системы красителя, вызывает ее сдвиг и изменение окраски.

## ЦВЕТ СЛУЖИТ ЛЮДЯМ

### «Почему кровь красная, а трава зеленая...»

Эти слова принадлежат сэру Уолтеру Ралею; высказывание имеет такое продолжение: «...это тайны, в которые никто не может проникнуть». И великие могут ошибаться. То, что во времена У. Ралея считалось «тайной», теперь перестало ей быть. Причем оказалось, что примеры, названные в качестве наиболее ярких, имеют по существу очень много общего. Кровь животных и зелень листьев содержат похожие структуры. В основе их лежат пятичленные, так называемые порфириновые циклы, содержащие азот. Четырьмя такими циклами «зажат» ион металла: в крови таким ионом является ион железа, а в растениях — ион магния — вот основа тайн (рис. 39). В первом случае такая структура обеспечивает красный цвет гемоглобина крови, а во втором — зеленый цвет хлорофилла листьев.

Сходство структур и различие ионов создает для одних живых организмов возможности, которых нет у других. Растения, обладающие хлорофиллом, могут достаточно длительное время использовать световую энергию для расщепления воды и освобождения кислорода. Магний изменяет уровни электронов в химической структуре молекулы хлорофилла таким образом, что становится возможным использовать энергию падающих солнечных лучей для производства органических веществ. За один только год под действием света на Земле образуется по ориентировочным подсчетам  $6 \cdot 10^{11}$  т органических веществ.

Гемоглобин крови, содержащий железо, служит в организме главным образом как переносчик кислорода. В со-

став молекулы гемоглобина входят четыре иона железа в степени окисления  $+2$ . Каждый из них способен соединяться с двумя атомами (т. е. одной молекулой) кислорода. Реакция с кислородом обратима: он поглощается в том месте, где его избыток (в легких), и освобождается в тканях, где кислорода мало. При этом происходит изменение цвета крови. Гемоглобин, содержащий кислород, окрашивает артериальную кровь в ярко-красный цвет, а гемоглобин, лишенный кислорода, придает крови темно-красный цвет. Это происходит без изменения состояния иона железа; он находится всегда в одной и том же состоянии окисления  $+2$ . Если железо окислится до состояния  $+3$ , то гемоглобин приобретает коричневую окраску (вид спекшейся крови).

Таким образом, в случае гемоглобина состояние иона определяет только оттенки цвета, а не саму окраску. Для того чтобы у структур такого типа, к которым принадлежат гемоглобин и хлорофилл, появился другой цвет, необходимо принципиальное изменение — другой ион. Этому имеются подтверждения. Цвет крови у некоторых животных не оправдывает своего названия. У глубоководных голотурий, например, она не красная, а голубая — в ней вместо железа содержится ванадий. Так же и водоросли, произрастающие в местах, где кислорода и солнечного света не хватает, имеют не зеленый, а синий или красный цвет.

Здесь мы сталкиваемся с проблемой цвета органичес-

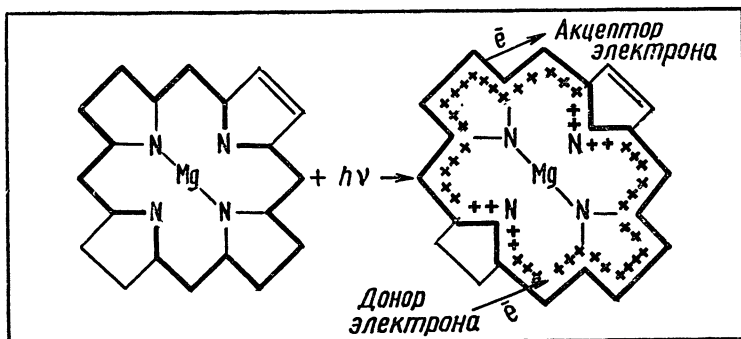


Рис. 39. Структура порфиринового цикла.

ких молекул. Принципы изменения окраски в соединениях, основу которых составляют углеродные цепи и циклы, совсем иные, чем в неорганических соединениях. Если для неорганических структур основу появления и изменения цвета составляют поляризация ионов и состояние электронов одного атома или иона, то для органических молекул решающее действие имеет состояние электронов всего коллектива атомов в молекуле. Цвет вызывается колебаниями электронов, составляющих стройный ансамбль в больших органических молекулах. Электроны могут перемещаться, и в этом случае видимый свет может вызвать появление ощутимого осциллирующего (т. е. перемещающегося) заряда. Первичные результаты действия света на органическую молекулу: осцилляция, возбуждение и переход электронов в иное состояние, чем до светового воздействия.

### Гармония цвета

«Все живое стремится к цвету» — эти слова, принадлежащие великому В. Гёте, верно отражают особенность эмоций, которые у любого живого существа вызывает цвет. Ярко окрашенные цветы, пестрые бабочки, птички, защитная окраска рыб — все это подтверждает роль цветовых ощущений в живом мире.

В. Гёте по существу первый пытался разобраться в воздействии цвета на человека. Он рассматривал восприятие цвета как сложный психологический процесс. Человек, наблюдая тот или иной цвет, обязательно воспринимает его ассоциативно, т. е. вызывает в своей памяти ассоциацию с чем-то привычным, знакомым. Синий или голубой цвет напоминает о холодном небе и огромных просторах оксана. Желтый и оранжевый ассоциируют с солнцем, теплом, апельсинами. Ведь «оранж» и означает по-французски апельсин. Следовательно, наши ассоциации лежат в основе деления цвета на холодные и теплые тона.

По В. Гёте, ярко-красный — цвет действия, цвет активности. Значит, красный цвет революционных знамен отражает человеческую потребность к действию, к преобразованию мира. Лиловый и фиолетовый — цвета грусти, а зеленый вызывает настроение покоя и умиротворения. Кстати сказать, названия «лиловый» и «фиолетовый» своим

происхождением также связаны с ассоциациями: «виолетт» (violette) — фиалка, а «лила» (lilas) — сирень.

Непрямым путем отражаются в памяти и психологии людей цвета окружающего мира. Казалось бы, общеизвестен розовый цвет; название его явно связано с розой, но почему среди множества белых, алых, красных и других роз дал название цветущему именно такой оттенок розы. Кораллы, образующиеся в море, имеют множество окрасок, но коралловый цвет один ярко-розовый. Так же тропическая пышность дала название лишь одному из разнообразных оттенков зеленого цвета: джунглем-зеленый — это значит темно-зеленый. Попробуйте сами среди знакомых вам оттенков (рис. XVI) окраски яблок выбрать соответствующий яблочно-зеленому, а вспоминая цвет меда от почти белого липового до темно-коричневого — гречишного, выбрать цвет медово-желтый. Становится ясен принцип: цвета называют именами общеизвестных предметов, чтобы сделать их описание понятным всем. Однако не все здесь просто. Не всякий человек сумеет описать цвета, которые с легкостью охарактеризует любая модница: само, палевый, электрик, беж, бордо.

Различают эстетику одного изолированного цвета и эстетику группы цветов. Высшее проявление человеческих эмоций заключается в гармонии цветов (от греческого слова «хармония» — созвучие, соразмеренность, стройная согласованность частей единого целого). Общий принцип гармонии цветовых ощущений — наиболее приятные сочетания, которые образуются цветами, либо близкими друг к другу по тону, либо являющимися взаимно дополняющими.

Гармонические сочетания цветов подбираются художниками, декораторами, текстильщиками, модельерами одежды, мебели и специалистами десятков других профессий. Гармония цвета составной частью входит в искусство «дизайна». Сами цветовые сочетания могут быть весьма разнообразны. Они комбинируются на разной основе: близкие по данному цветовому тону, но различные по светлоте; контрастные и полноцветные; из промежуточных между чистыми цветовыми тонами. К гармоническим сочетаниям могут быть отнесены такие пары и триады:

парные сочетания: синий — оранжевый, фиолетовый — желтый, пурпурный — желтый, пурпурный — зеленый, синий — зеленовато-желтый, голубой — красный;

гармонические триады: красный — жел-



тый — синий, пурпурный — желтый — голубой, красный — зеленый — синий, желтый — оранжевый — фиолетовый.

Гармония пар и триад учитывается при утверждении такого важного символа, как флаг и герб государства. На знамени нашей Страны Советов пурпурный цвет сочетается с золотом пятиконечной звезды, серпа и молота. Применение цветовых гармонических сочетаний является почти правилом в архитектуре, декорировании тканей и керамики, при создании одежды, мебели и картин. Конечно, в процессе творчества художник, создавая изделие или произведение, волен выбирать как гармонические, так и дисгармонические отношения цветов в соответствии с эмоциональным воздействием произведения. Использование цвета должно быть подчинено единству формы и содержания, реалистическому отражению явлений природы и жизни, требованиям моды и стиля.

### Фианиты

Это слово, известное несколько лет назад лишь довольно узкому кругу специалистов, прозвучало на всю страну с высокой трибуны XXV съезда Коммунистической партии Советского Союза. Получение фианитов — кристаллов высокой чистоты и необыкновенных свойств — приводилось в качестве примера успешного сотрудничества ученых Академии наук СССР и заводских коллективов. ФИАН — слово, от которого произошло название «фианиты», представляет сокращение (аббревиатуру) от названия Физического института Академии наук СССР имени Лебедева.

Каждый человек, любующийся драгоценными камнями, восхищается этими творениями природы, игрой света на гранях, изумительным цветом, твердостью. С точки зрения химика, драгоценные камни — это по существу кристаллы оксидов со структурой, близкой к идеальной. Так, алый рубин — кристалл оксида алюминия с примесью ионов хрома. По методике, предложенной ФИАН, можно получать рубины и другие камни искусственным путем. Цветовая гамма фианитов практически не имеет границ. Своей чистотой, твердостью и коэффициентом преломления света, близким к «алмазному», фианиты привлекают внимание ювелиров. Однако ученые, создающие эти красивые кристаллы, думают в первую очередь о другом,

Оптические качества фианитов таковы, что они дают увеличение, которое не может дать ни кварц, ни оптическое стекло. Значит, линзам и лупам из искусственных кристаллов можно придавать менее выпуклую форму и меньшие размеры при сохранении того же увеличения. Оптические генераторы-лазеры, дающие луч (рис. XV), способный достигать звезд, нуждаются в идеально чистых кристаллах. Фианиты включают в свое число и такие кристаллы. Крупнейшие специалисты в области материаловедения высоко оценили новые материалы, получаемые исследователями из ФИАНа. Создание прочных веществ с заранее заданными механическими, электрическими и другими свойствами открывает широкие перспективы создания техники грядущего, XXI в.

Огнеупорные материалы, способные выдерживать температуры в несколько тысяч градусов, стало возможным получать из оксидов циркония и кальция, алюминия и кремния, скандия и кальция. Это можно приравнять к чуду, потому что всем известно, что многочисленные попытки, предпринимавшиеся ранее, кончались неудачами. Фианиты открыли путь для синтеза высокотемпературной керамики.

Принцип, используемый советскими учеными, позволяет проводить реакции с самыми «трудными» соединениями. Практически все элементы периодической таблицы Д. И. Менделеева можно заставить участвовать в синтезе необходимых веществ. Начало было положено оксидами, а сейчас берутся более доступные хлориды, фториды и другие соединения элементов. Применение металлургического процесса для получения неметаллических материалов дает поразительные результаты. Первенство в этом принадлежит коллективу советских ученых, возглавляемому лауреатом Ленинской и Нобелевской премий академиком А. А. Прохоровым.

Технология получения материалов весьма необычна. Тигли, в которых происходит плавление, не имеют стенок в обычном понимании этого слова. Их заменяет частокот из медных трубок, по которым течет водопроводная вода. В пространство, образованное трубками, загружается шихта — смесь оксидов и металла. Так создается «тигель» для плавления. При включении генератора металл воспринимает индукционный нагрев, плавится и становится теплоносителем. Температура в «тигле» около трех тысяч гра-

дусов и оксид начинает разогреваться, превращается в жидкость и становится электропроводным. Та часть смеси, которая прилегает к трубкам охлаждения, остается холодной твердой и образует стенки. Так как это то же самое вещество, что и в расплаве, поэтому примесей в расплаве нет. Принципиально достигается идеальная чистота. При охлаждении расплав кристаллизуется. Каждые десять часов установки «выдают на гора» несколько килограммов чудесных кристаллов. Можно получать кристаллы от самых разнообразных цветов и оттенков до совершенно прозрачных (рис. XIV). Их цвет и форма определены заранее заданным составом шихты — исходной смеси оксидов или галогенидов металла, металлом и ионами-добавками.

Ученые многих стран работают над проблемой получения сверхчистых веществ и сверхтвердых материалов. Успех советских исследователей, ставших лидерами в мировой науке в этой области, получил всемирное признание. На одной из международных конференций в докладе ученого из США «Рост кристаллов в двухтысячном году» было отмечено, что плавление оксидов по методу, разработанному в Москве сотрудниками ФИАН, — одно из наиболее значительных достижений в материаловедении по получению и использованию ультравысоких температур для синтеза высокотемпературных материалов.

### Свет и тени

Свет вызывает множество химических реакций. При обсуждении роли света в химии чаще всего начинают с фотографии (это слово буквально значит «светопись»). Действительно, стоит потоку света, прошедшему через объектив лишь в течение сотых долей секунды, воздействовать на фотоэмульсию, как на ее поверхности уже происходят какие-то изменения — создается «скрытое изображение». Его не видно при красном освещении фотокомнаты, но, когда пленка погружается в раствор проявителя, изображение становится видимым. Там, где световой луч коснулся мельчайших зерен фотоэмульсии, они потемнели и отчетливо обрисовали контуры фотографируемых предметов.

Световые волны несут энергию, поглощаемую атомами; фотоэмульсия состоит из зерен хлорида, бромиды или иодида серебра. В данном случае свет поглощается ионами

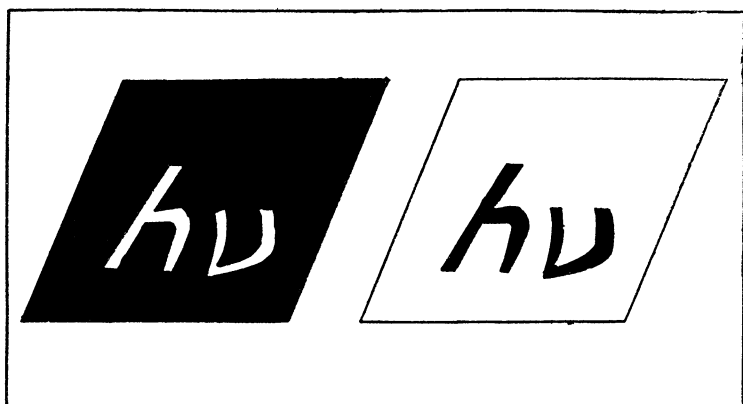
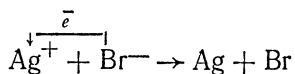


Рис. 40. Негатив (слева) и позитив.

хлора, брома или иода и за счет энергии световой волны электрон переходит от аниона к катиону:



Вместо иона серебра получают атомы серебра и галогена. В зернах фотоэмульсии появляются маленькие частицы металлического серебра. На этих центрах при обработке проявителем, который представляет собой восстановитель (например, гидрохинон), отлагаются новые количества серебра, так что все зерно, затронутое светом, постепенно превращается в скопление металлических частиц и при этом темнеет. Атомы галогена постепенно соединяются в молекулы и выделяются в окружающий раствор проявителя. Свет в этой реакции является фактором, способствующим переносу электрона. Непосредственное действие света на фотопластинку вызывает ее потемнение, и только в местах, где запечатлен объект съемки, фотоэмульсия остается незатронутой. После наложения негатива на фотобумагу и повторного воздействия света темный фон остается светлым, изображение делается темным — получается позитив (рис. 40).

Обработка закрепителем удаляет галогенид серебра с тех мест фотобумаги, которые не были засвечены. Если это не было сделано, позитив потемнеет при освещении. Пор-

ция энергии, поглощаемая атомом, связана с частотой  $\nu$  колебаний световой волны известным уравнением Планка:

$$\epsilon = h\nu,$$

где  $h$  — коэффициент пропорциональности, равный  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг·с. Поэтому, чем короче длина волны света, чем больше соответственно его квант, тем шире круг вызываемых светом реакций. Основным законом фотохимии является закон Эйнштейна (закон эквивалентности), согласно которому один поглощенный квант вызывает превращение одной молекулы;  $6,02 \cdot 10^{23}$  квантов, или «моль квантов», составляет 1 эйнштейн, следовательно,  $6,02 \cdot 10^{23} h\nu$ , заменив частоту  $\nu$  на  $c/\lambda$ , где  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^{10}$  см/с), получим:

$$h\nu = 1,983 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\lambda}.$$

Длину волны  $\lambda$  выразим в нонаметрах. Поэтому один эйнштейн равен  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,98 \cdot 10^{-8} (1) = 1,19 \cdot 10^{16} \cdot (\frac{1}{\lambda})$  эрг. Длина волны света в 300 нм отвечает  $3,96 \cdot 10^{12}$  эрг =  $3,96 \cdot 10^9$  Дж.

Коротковолновые излучения (например, рентгеновское, ультрафиолетовое) имеют высокие частоты колебаний и соответственно характеризуются большими квантами. Наоборот, красные и инфракрасные лучи имеют низкие частоты и, следовательно, малые кванты. Поэтому, если засвеченную, но еще не обработанную проявителем фотопленку осветить инфракрасными лучами, скрытое изображение «стирается». Небольших квантов инфракрасного излучения хватает только на работу удаления электронов от атомов серебра, и электроны через «зону проводимости» возвращаются опять к атомам брома.

Процесс, вызванный непосредственно поглощенным квантом света, называется первичным. Последующие вторичные реакции вовлекают в процесс иногда очень большие количества молекул. Так бывает, если в результате поглощения начинается цепная реакция; тогда на каждый поглощенный квант приходится очень много превращенных молекул. С другой стороны, при фотохимических реакциях дезактивация молекул, поглотивших квант, может произойти раньше, чем совершится химическое превращение, например в результате столкновений с другими молекулами. В этом случае на каждый поглощенный квант

приходится лишь небольшое число прореагировавших молекул. Эффективность фотохимической реакции характеризуют отношением:

$$\gamma = \frac{\text{число молекул продукта реакции}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Это отношение называют квантовым выходом; оно может меняться в широких пределах (от десятиллионных долей до сотен тысяч). Так, в цепной реакции водорода с хлором квантовый выход составляет  $10^5$ , т. е. каждый квант вызывает появление ста тысяч молекул  $\text{HCl}$ , а при обесцвечивании видимым светом красителя метиленового голубого квантовый выход едва превышает  $10^{-4}$ .

Окислительно-восстановительная реакция с галогенидами серебра, вызываемая светом, приводит к образованию атомов серебра и галогена. Эти атомы, имеющие неспаренные электроны, взаимодействуют друг с другом, получают молекулы галогенов и мельчайшие кристаллики металла. Можно, следовательно, сказать, что свет разрушил ту пару электронов, которая осуществляла связь между атомами в молекуле галогенида серебра.

Первое цветное фотографическое изображение появилось в 1906 г. Оно было синим, так как в качестве проявителя было применено соединение, дающее с бромидом серебра синий индиго. Так было найдено основное — принцип фиксации на фотопластинке или фотопленке, покрытой слоем бромида серебра. Пользуясь различными проявителями — красителями разного строения, стало возможным получать изображения различных цветов. Для этого используется многослойная фотобумага или фотопленка; общая толщина всех слоев невелика — 15—25 мкм.

Каждый из последовательно нанесенных слоев чувствителен к лучам какого-либо одного цвета. Что же, — спросит неискушенный читатель, — нужно несколько десятков слоев? Нет, все разнообразие красок, различаемых человеком, можно получить сочетанием трех основных цветов. Об этом уже говорилось в первой главе. При соответствующем наложении друг на друга в различных сочетаниях красного, зеленого и синего получается практически все цвета радуги (рис. VII). Поэтому пользуются лишь тремя светочувствительными слоями. Самый верхний наружный слой чувствителен к синим лучам. Краситель в этот слой не вводят, так как бромид серебра сам по себе

чувствителен к таким лучам. За верхним слоем прокладывают светофильтрующий слой — желтый, чтобы задержать все синие лучи и не допустить их воздействия на бромид серебра во втором и в третьем слоях. Средний слой делают чувствительным к зеленым лучам, а третий — пижний — к красным.

Казалось бы, для каждого слоя должен быть свой проявитель, чтобы получилось три соответствующих красителя. Однако поступают проще. Пользуются одним проявителем для всех трех слоев. Образуются продукты окисления во всех слоях. И вот теперь вступают в действие соединения, дающие с этими продуктами красители определенного цвета.

Если мы хотим получить негатив для последующего печатания цветных фотографий, то нужно учесть одну особенность. Подобно простому черно-белому негативу, цветной должен содержать красители, имеющие цвета, дополнительные к цветам сфотографированного объекта:

Цвет объекта	Цвет красителя на негативе
Синий	В I слое — желтый
Зеленый	Во II слое — пурпурный
Красный	В III слое — голубой

При печатании на позитивном изображении восстанавливаются цвета объекта, так как фотобумага устроена аналогично пленке и образует цвета, дополнительные к цветам негатива.

Ныне цветная фотография и так называемые слайды имеются практически в каждом доме.

### Краски красят

На протяжении всей книги автор старался избегать слова «краски». Хотя именно ими чаще всего пользуются для создания художественных картин, узоров тканей, уютного наряда городов, защиты всевозможных машин от коррозии и для многого другого. Да, красками красят, но это не индивидуальное соединение, а смесь веществ (минеральных или органических, обладающих цветом) с различными растворителями и связующими. По типу растворителей и связующих различаются краски масляные, эмалевые, клеевые, водоэмульсионные и др. Принципиально краски должны содержать пигмент-краситель и пленко-

образователь, способный тонким слоем покрывать поверхность.

Самыми распространенными красками являются масляные, в которых растворителем служит олифа. Раньше ее добывали из растительных масел (теперь она в основном синтетическая). Именно благодаря этим краскам стало возможным появление шедевров живописи, сохранность металлических поверхностей и целый ряд других достижений цивилизации. Недавно появились

водоэмульсионные краски. В них растворителем служит взвесь частиц полимера (чаще всего винилацетат) в воде. Основное условие применения любой краски — ее способность ложиться прочным и плотным слоем на поверхность. Молекулы вещества в самом верхнем слое должны прочно связываться с краской. Если этого не происходит, то окрашенная поверхность непрочна и может в скором времени разрушиться. Механизм крашения следующий.

Молекулы внутри вещества, окруженные соседями, испытывают равномерное воздействие со всех сторон (рис. 41). В поверхностном же слое их силовое поле компенсировано лишь со стороны вещества, а со стороны воздуха остается свободным. В это силовое поле и попадают молекулы красителя (рис. 42). Роль растворителя сводится к тому, чтобы привести краситель в ближайший контакт с поверхностью. Если краситель органический, то возможна и прямая реакция. Олифа в масляных красках, полимер в водоэмульсионных, специальные химические реактивы при крашении органическими красителями — все они играют роль закрепителя молекул веществ, обладающих цветом, на поверхности.

В качестве примера посмотрим, как можно придать овечьей шкуре тигровую окраску. Химия помогает это сделать. Ей на помощь приходят специальные красители — бесцветные производные ароматических аминов и фенолов:

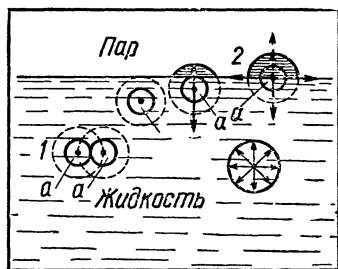
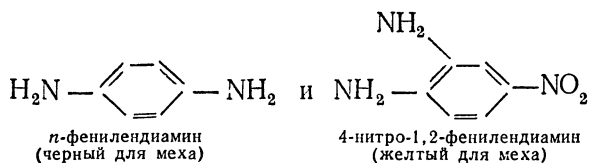


Рис. 41. Различие в силах, действующих на молекулу внутри вещества (1) и на поверхности (2). Обозначения:  $a$  — радиус молекул,  $r$  — радиус действия сил.





Их наносят на мех не сразу. Чтобы сделать поверхность меха более восприимчивой к аминам и фенолам, ее обрабатывают специальными протравами — хромпиком (смесь дихромата калия и серной кислоты) или железным купоросом. Целые сутки протравы воздействуют на волокна шерсти и лишь после 24 ч выдержки шкуру покрывают растворами красящих веществ. От нашей воли зависит превращения овчины в шкуру «тигра» или «леопарда». Для получения тигровой расцветки *n*-фенилендиамин и 4-нитро-1,2-фенилендиамин следует наносить поочередно в виде полос. Если же наносить черный краситель пятнами, то появится окраска леопарда. Правда, сразу этого не будет видно, ведь наносимые соединения — производные аминов и фенолов — бесцветны. Они только после ряда химических реакций на поверхности меха превращаются в молекулы полимера, обладающие цветом.

Химический процесс создания цвета начинается с окисления ароматических соединений, нанесенных на по-

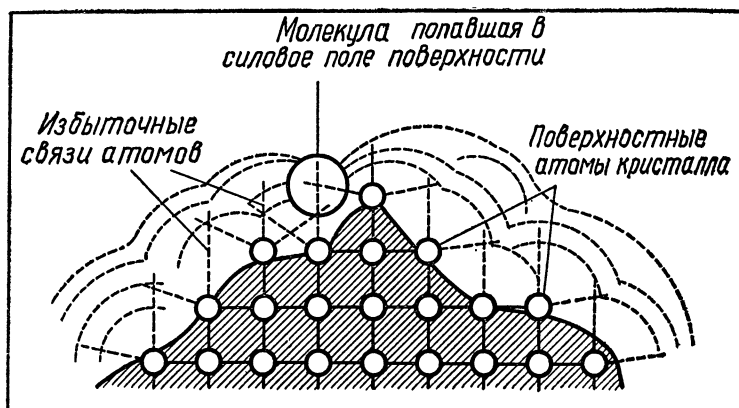
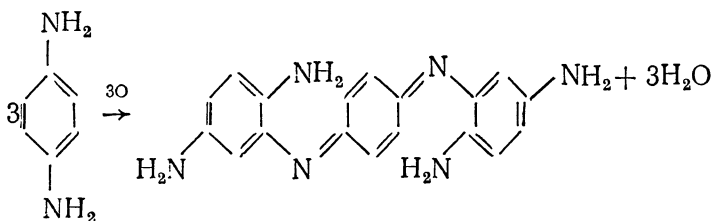
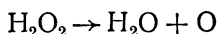
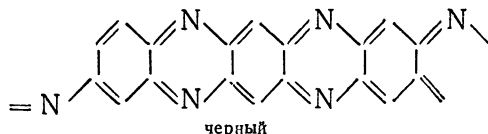


Рис. 42. Состояние атомов на поверхности вещества,

верхность волокон шерсти. Бесцветные вещества «проявляются» пероксидом водорода:



В дальнейшем происходит процесс полимеризации образовавшихся полупродуктов. Растет цепочка сопряженных связей, и интенсивность окраски усиливается:



Для более полной и тонкой имитации цвета вводят специальные добавки, которые сами мех не окрашивают, но образуют с полупродуктами (на промежуточных этапах процесса) или с красителями интересные оттенки цвета.

Иногда приходится слышать, что старые краски устойчивее современных. В доказательство ссылаются на фресковую живопись, иконы или на цветные миниатюры в древних рукописях. Такое сравнение неправомерно, так как сопоставляются вещи разные. Заблуждение основывается сразу на двух ошибках. Во-первых, большинство современных красителей появилось относительно недавно и поэтому их попросту не с чем сравнить. Во-вторых, большинство старинных пигментов — минеральные неорганические соединения, соли и оксиды. Они не меняются со временем без специального химического воздействия, так как входящие в них элементы находятся в своем устойчивом состоянии, в которых они самопроизвольно существуют в природе. Ведь минералы на Земле ведут свой счет на миллионы лет. А неорганические красители, как древние, так и современные, как правило, соединения, выделенные из минерального сырья или приготовленные в виде

и форме близких к природным. Обычно это нерастворимые в воде и органических жидкостях твердые вещества.

Если рассматривать только неорганические красители-пигменты, то они одинаково устойчивы к внешним воздействиям, неважно, приготовлены ли они сегодня или несколько веков назад. Они разрушаются так же, как изменяют свое состояние любые неорганические соединения в результате каких-либо химических процессов. Обычно пигменты не являются индивидуальными химическими соединениями, а представляют смесь нескольких веществ. При изготовлении неорганических красок вовсе не ставится целью получение индивидуальных химических веществ, если этого не требуют какие-либо особые обстоятельства. Самое важное, чтобы получившаяся смесь обладала определенным набором свойств, главным из которых является цвет и интенсивность, т. е. те же качества, что ценятся в любых красителях.

### Светящиеся краски

На сбитых в воздушных боях Великой Отечественной войны фашистских самолетах находили приборы и карты местности, расцвеченные красками, способными светиться в темноте. Ночью в темноте кабины достаточно было включить источник невидимых ультрафиолетовых лучей, как тотчас же начинали светиться указатели приборов, ориентиры на карте и намеченный маршрут. Теперь такие светящиеся краски не редкость. Более четверти века они свободно продаются. Ими пользуются для создания ярких реклам, определения дефектов поверхности, раскрашивания тканей и добавляют в косметику и напитки. В основе таких красителей лежит явление флуоресценции.

Молекулы вещества, поглощая кванты одной энергии, «высвечивают» лучи с другой длиной волны. Поверхность, покрытая флуоресцирующим веществом, под действием ультрафиолетовых лучей начинает светиться, так как молекулы высвечивают кванты видимой части спектра.

На основе флуоресцирующих красителей готовят флуоресцентные краски. Краситель или смесь красителей вводят в красящий состав. Вместе с синтетическими смолами они дают эмалевые краски. Применяют их для дорожных указателей, предостерегающих надписей, дневных и вечерних реклам. Обычно такие красители поглощают корот-

кие волны и имеют желтый цвет. Подбором нескольких флуоресцирующих красителей можно получать любой цвет излучения. В результате последовательных преобразований двумя или тремя люминофорами можно получить яркие окраски в самой длинноволновой части спектра — в области оранжевых и красных лучей. Эти цвета используются для окрашивания предметов, чтобы облегчить их опознавание (спасательные надувные лодки, костюмы космонавтов, самолеты полярной авиации). Маркировка самолета, выполненная флуоресцентными красками, различима до 20 км.

Известный русский художник Николай Константинович Рерих, работавший последние годы своей жизни в Индии, достиг необычайного эффекта в изображении пейзажа. В краски, которыми он рисовал свои картины, он добавлял флуоресцирующие красители. Картины светящегося закатного неба или сияющих горных вершин, поражающие воображение путешественников, стали доступны зрителям картин Н. К. Рериха.

Мало того, применение люминофорных красок вместе с обычными позволяет создавать две картины на одном полотне. Одна из них видна при обычном освещении, а другая — при ультрафиолетовом. В принципе такой метод позволяет, например, в театре обходиться без перемены декораций, ограничиваясь лишь переменной освещенности.

В целях отбеливания в состав стиральных порошков тоже вводят бесцветные люминофоры. Они поглощают ультрафиолетовые лучи солнечного спектра и придают ткани синеватую флуоресценцию. Синий цвет является дополнительным к желтому, смешивается с ним и дает чисто белый цвет. Подсинивать ткани, выстиранные порошком с оптическим отбеливателем, уже не нужно. Наша промышленность выпускает такие отбеливатели: прямой белый и кислотный белый.

### Загадки алых полимеров

Представьте, что в ваших руках нарядные алые и голубые подшпипники, втулки и шестерни. Сделанные из полиамидов (одним из наиболее известных представителей полиамидов — капрон), они легки и прочны. Возможно, что возникает лишь недоумение: зачем красить в такие яркие и нарядные цвета детали, работающие в глубине ма-

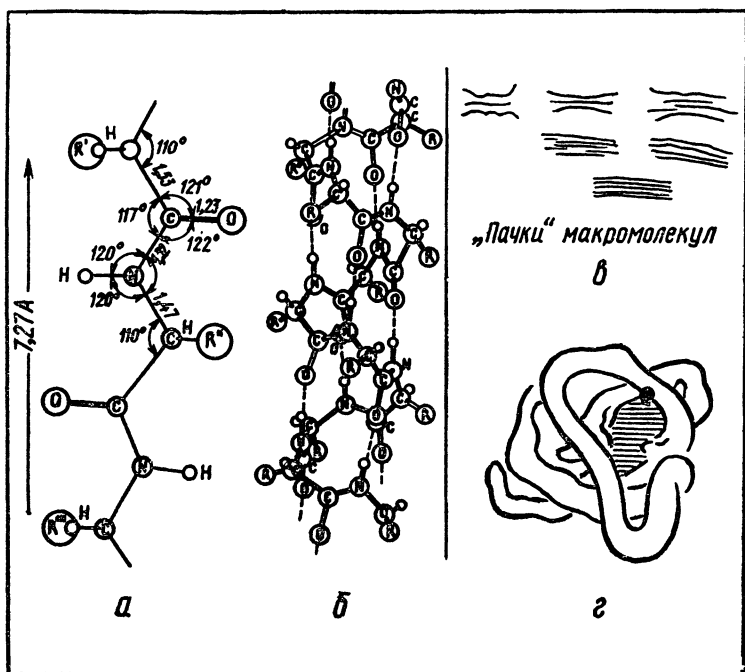


Рис. 43. Структура полимерных молекул имеет несколько порядков:

а — линейная; б — спираль; в — «пачки»; г — глобулы (изображена одна из четырех глобул гемоглобина).

шины и постоянно соприкасающиеся со смазкой. Вероятно, вы немало удивитесь, когда узнаете, что у «некрашенных» подшипников, втулок и других деталей из того же полимера жизнь гораздо короче.

Красители, содержащиеся в полимере, служат не декоративным целям, а помогают полимеру более успешно справляться с нагрузкой. Суть такого сотрудничества заключается в том, что краситель делает более регулярной и правильной структуру высокомолекулярного соединения. Ведь при полимеризации и последующей кристаллизации длинные цепи полимерных молекул укладываются в пачки (рис. 43). Между молекулами возникают связи. Чем более упорядоченно и лучше ориентированы макромолекулы в

«пачке», тем прочнее связаны они друг с другом. На рисунке показано расположение молекул в «пачке» в порядке увеличения ее прочности. Существует непрерывный переход от отдельных контактов молекул до больших областей с упорядоченной кристаллической структурой. Затем такие пачки сворачиваются, образуя как бы клубок из длинных нитей. Форма клубка близка к форме эллипсоида и называется «сферолит». Размер молекул превосходит их поперечный размер в сотни и тысячи раз, а в свернутом состоянии длина превосходит ширину сферолита не более чем в 10 раз, т. е. молекула тысячекратно свернута.

Чтобы структура была прочной, необходимо создавать сферолиты примерно одного размера. Для этого вводят зародыши структурообразования или в готовый, но еще жидкий полимер, либо еще лучше в мономер перед полимеризацией. Используют мельчайшую сажу, графит, оксиды некоторых металлов. Однако эти центры кристаллизации пассивны — они не мешают полимеризации, но и не воздействуют активно на процесс в лучшую сторону. Да и распределяются они в массе полимера не очень равномерно.

Совсем иначе ведут себя в полимере красители. У них перед инертными добавками целый ряд преимуществ. Во-первых, они идеально растворяются в мономере.

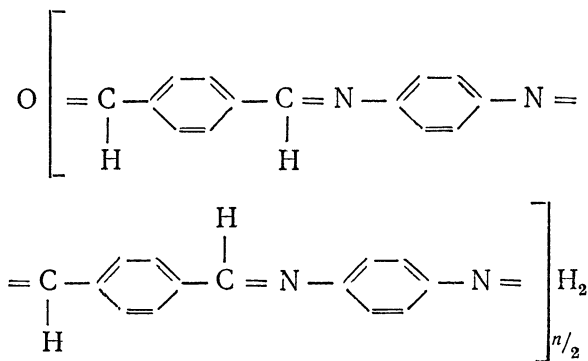
При образовании пачек они не создают неравномерность структуры и не мешают макромолекулам «сшиваться» в пачки. Во-вторых, когда начинается образование клубков-сферолитов, то красители, являясь центрами кристаллизации, создают эллипсы почти идеально одинаковые. Разница в размерах составляет всего три микрона (от 12 до 15). Такое содействие красителей благоприятно сказывается на свойствах изделия из окрашенного полимера. Его плотность равномерная по всему изделию. Так как меньше становится внутренних пустот, то резко уменьшается усадка. Следовательно, появляется возможность делать отливки с точностью гораздо больше прежней. Раз уменьшилась усадка, то меньше стало и внутренних напряжений, которые являются основной причиной преждевременных поломок. Увеличился срок службы деталей из таких полимеров.

Исследования и технологические испытания показали, что наиболее пригодными для добавки к полимерам является алый краситель, который так и называется «капро-

золь алый С» и синий-«фталоцианиновый голубой». Эти красители одни из самых распространенных и широко употребляемых в промышленности. Поэтому не составляет большого труда широко их внедрить в производство подшипников, втулок, шестерен. Кроме того, такие шестерни и втулки доставят и эстетическую радость. Их красивый алый и голубой цвет приятно радует глаз.

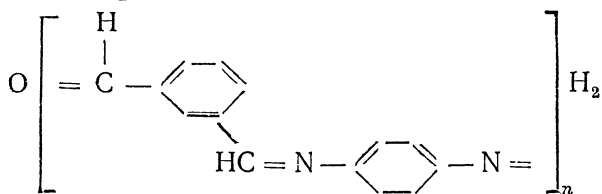
### Красители-полимеры

Существуют, однако, красители, которые сами являются полимерами. Одним из интереснейших типов такого рода соединений являются так называемые полишиффовые основания. Эти полимеры сочетают в себе ряд удивительных качеств полимера и красителя одновременно: термостойкость полимера и теплочувствительность красителя; электропроводность полупроводника с фоточувствительностью, фотохимическими и оптическими свойствами молекулы, содержащей сопряженные связи. Рассмотрим, как проявляются эти необычные сочетания в характере одного из представителей названного класса структур: полимерного аналога простейшего из ароматических азометинов —  $N=n$ -бензилиденинилина:

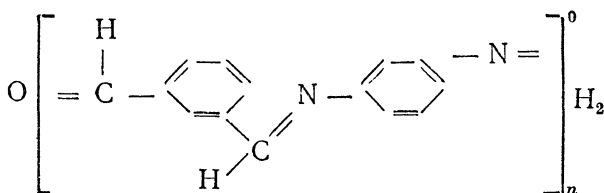


Здесь  $n$  — число звеньев, равное 3 или 4. Изображена только одна из возможных его структур. Все они обладают флуоресценцией, яркость и цвет которой меняется от нагревания и при изменении структуры. Выше приведена только одна из возможных форм соединений. В ней оба входящих в молекулу бензольных кольца имеют замести-

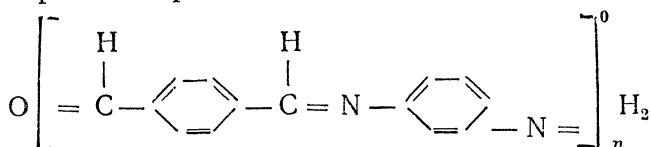
тели в *пара*-положении. Его цвет желтовато-зеленый. Если же в первом бензольном кольце заместители находятся в *мета*-, а во втором — *пара*-положении,



то окраска его синяя. Такой же цвет будет в том случае, когда в обоих бензольных ядрах имеются *мета*-заместители:



Цвет становится зеленым в том случае, когда сочетание таково: в первом кольце *пара*-положение заместителей, а во втором *мета*-ориентанты:



В спектрах поглощения всех структур сохраняется полоса с длиной волны 580 мкм. Она обусловлена центральной частью молекулы — сочетанием сопряженных связей двух бензольных колец, соединенных мостиком —CH=N—. Второй пик в спектре, сочетания которого либо сильно углубляют окраску, либо только слегка (до оранжевого), связан с хромофорами, включающими концевые группы:

> C=O, —NH<sub>2</sub>. Прогревание влияет на подвижность электронов и изменяет цвет флуоресцирующего раствора с желтовато-зеленого на оранжевый.

Так как состояние молекулы, или, говоря точнее, способность электронов запасаться энергией, зависит от ок-



ружения ее, то подбором соответствующего растворителя можно изменить интенсивность свечения. Например, в уксусной кислоте этот полимер флуоресцирует более ярко, чем в бензоле, потому что молекула  $\text{CH}_3\text{COOH}$  полярна (хотя и в относительно малой степени), а  $\text{C}_6\text{H}_5$  — молекула неполярная.

Способность к значительному изменению электронной плотности и высокая чувствительность к световому воздействию делают эти соединения перспективными материалами для целого ряда применений их как красителей и полимеров.

### Фотоэффект в тонких пленках красителей

В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению органических полупроводников и в особенности фотоэффекта в них. Благодарным материалом для этих целей служат красители, образующие соединения с неорганическими молекулами. Особый интерес к таким соединениям вызван тем, что фотоэффект в таких случаях позволяет раскрыть внутреннюю структуру вещества. Это как бы случай исследования, который в математике носит название «доказательство от противного». Зная, чем обусловлено то или иное изменение цвета, можно сопоставлять такие изменения с особенностями исследуемого типа молекул, а далее прогнозировать структуру данной молекулы.

Одним из соединений, подходящих для данного рода исследований, является фталоцианин гидроксида галлия — органический полупроводник и краситель. Если тонкие пленки этого соединения напылить на подложки из оптического стекла, покрытого токопроводящим слоем оксида олова (IV), то при освещении этой органической пленки ее проводимость меняется. Можно, меняя условия образования и закрепления пленок фталоцианина гидроксида галлия на поверхности, получать слои различной фоточувствительности.

Фотоэффект в тонких пленках красителей представляет интерес для разработки фотоприемников для чрезвычайно малых световых сигналов. При работе такого устройства через пленку красителя пропускается очень малый (минимально возможный) ток. Как только на пленку попадает луч света, пусть даже очень слабый, то в ней тотчас же по-

является сильный ток. Так как данное соединение — краситель, то вполне понятно, что оно восприимчиво лишь к определенному виду излучения. Можно подобрать полупроводники, реагирующие на инфракрасное излучение, на видимый свет определенной длины волны и даже на ультрафиолетовый.

### Людей спасают антидоты

Словом «антидоты» обозначается тип лекарств, которые широко применяются в медицине. Их вводят в организм, чтобы предотвратить последствия тяжелых отравлений. Среди них встречаются красители: риванол, трипафлавин, метиленовый голубой. Последний из них хорошо известен хозяйкам как «синька». Этот же краситель помогает (т. е. является антидотом) при отравлениях такими веществами как цианистый калий, синильная кислота, угарный газ (оксид углерода (II)) и сероводород. В виде слабого спиртового раствора его вводят в вену человека, пораженного одним из перечисленных ядов.

Метиленовый голубой имеет сходство с одним из ферментов — биологическим катализатором, участвующим в работе дыхательной системы организма. Когда цепочка, доставляющая кислород к клеткам организма, под действием яда, угарного газа или сероводорода блокируется, то на помощь ей способен прийти метиленовый голубой. Он имеет способность обратимо восстанавливаться и окисляться, принимая и отдавая два атома водорода. Следовательно, он может служить переносчиком водорода. Забирая водород из внутренних биохимических систем организма, он передает его кислороду и в конечном итоге получается вода.

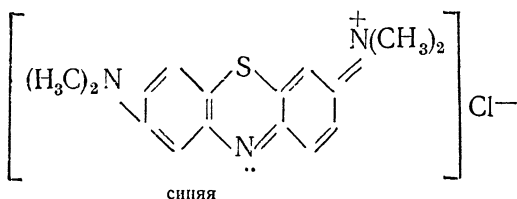
В лаборатории профессора Л. А. Николаева уже длительное время ведутся исследования биологических катализаторов. Краситель метиленовый голубой может рассматриваться как модель одного из таких биокатализаторов — дегидразы. По своей структуре и по энергиям электронных орбиталей он близок к некоторым структурам (рибофлавином), входящим в конструкции «биохимических машин». Кроме того, этот краситель может сам непосредственно включаться в работу дыхательной цепочки, выполняя роль спасителя — антидота. Само по себе представляется важным проникнуть в механизм работы краси-

теля-лекарства. В связи с темой книги этот процесс интересен тем, что краситель в последовательной цепи химических реакций несколько раз меняет свой цвет от исходной синей до восстановленной бесцветной формы. Изменяется цвет в такой последовательности:

синий → зеленый → желтый → бесцветный

Происходит как бы повышение цвета. Удалось изучить строение каждой из разноцветных форм. Их можно различить и по спектрам поглощения, так как положения максимумов в спектрах у них разные.

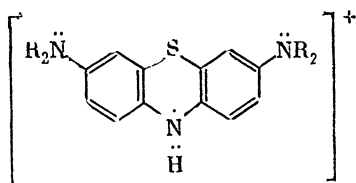
Метиленовый голубой относится к тиазиновым красителям. Его обычная синяя форма представляет положительно заряженный ион, а анионом служит хлор:



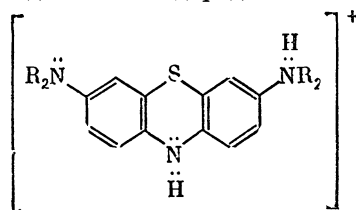
Эта форма устойчива в кислой и слабокислой среде, а кровь как раз и является такой средой. Забирая водород у вещества-восстановителя, краситель в несколько этапов превращается в свою бесцветную лейкоформу. Затем под действием кислорода, который окисляет лейкоформу, отбирая у нее водород, метиленовый голубой возвращается в свое обычное состояние и вновь приобретает синий цвет.

Разница в химическом составе синей и бесцветной форм составляет два атома водорода. Как они переходят от вещества-донора к красителю? В виде атома водорода, молекулы водорода или по частям: 2 электрона + 2 протона? Ход реакции изучался методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис. 44). Суть метода в том, что он позволяет улавливать присутствие неспаренного электрона в молекуле. Полученные экспериментальные данные о форме сигналов ЭПР и характере их изменений согласуются со следующей схемой механизма процесса и изменения цвета.

Исходная синяя форма метиленового голубого сигнала ЭПР не дает. Не имеют его и лейкоформы. Следовательно,



неспаренными электронами обладают переходные формы красителей. Среда, в которой действует краситель как антидот в организме, слабокислая. В условиях лабораторного опыта в такой среде сразу же наблюдалось появлением сигнала ЭПР (рис. 45), который усиливался по мере перехода синей окраски раствора в зеленую ( $\lambda_{\text{макс}} = 610 \text{ нм}$  в воде и  $575 \text{ нм}$  в этиловом спирте). Появляющаяся зеленая форма, так же как и синяя, является катионом и отличается от нее на один атом водорода:



зелёная

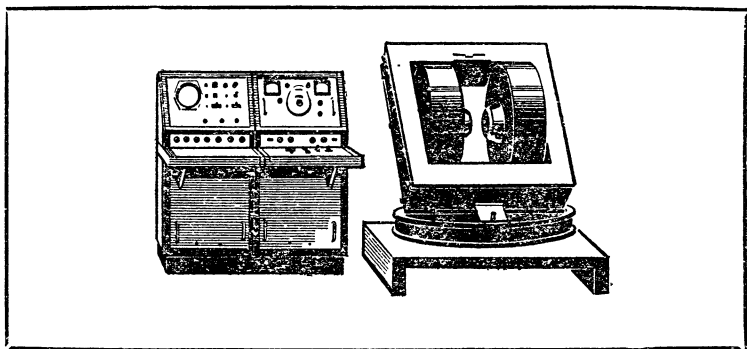
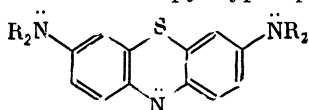


Рис. 44. Внешний вид прибора для снятия спектров ЭПР.

Этот атом водорода переходит не в виде целой частицы, а перебирается от молекулы-донора водорода к красителю по частям: сначала электрон, а потом вслед за ним протон.

При протекании окисления-восстановления с участием органических соединений этот первичный акт — перенос электрона — немедленно сопровождается структурными изменениями в красителе. Электрон, перенесенный на восстанавливаемое соединение  $Mg^+$ , находится в нем преимущественно около атома азота, который способен его воспринять согласно валентной структуре красителя.



В организме донор D электрона представляет собой электронейтральную органическую молекулу. Положительный заряд, возникающий у D после удаления электрона, сосредоточивается на том атоме водорода, который склонен отщепляться в виде иона водорода.

Система двух молекул  $Mg - D^+$  достигает минимума энергии тем, что от  $D^+$  отделяется протон  $H^+$  и переносится, вслед за электроном, к молекуле красителя, нейтрализуя заряд перенесенного электрона. Весь процесс восстановления можно представить следующей схемой, в кото-

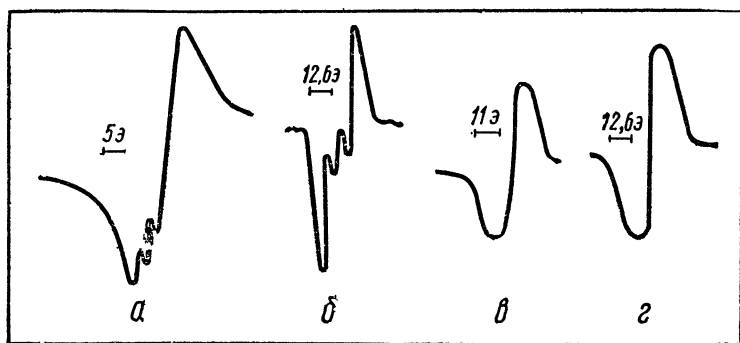
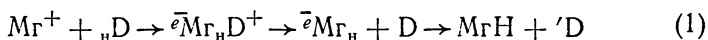
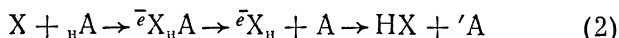


Рис. 45. Сигналы ЭПР в щелочной (а, б) и в кислотной (в, г) средах тионина (а, в) и метиленового голубого (б, г).

рой значок Н обозначает атом водорода в структуре восстанавливающего соединения:



Аналогично можно изобразить обратный процесс окисления бесцветной лейкоформы красителя каким-нибудь окислителем X:



Значок штрих обозначает утрату атома водорода. Роль окислителя в процессе дыхания выполняет кислород.

Перенос электрона от последующего переноса протона можно отличить, применяя глубокое охлаждение. Очевидно, перемещение протона как частицы большой массы требует дополнительной затраты некоторой термической энергии активации, которая не требуется для электрона. Ведь протон в 1840 раз тяжелее электрона. Концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  среды имеет исключительно большое значение для протекания реакции окисления-восстановления красителей, так как изменяет относительную высоту уровней энергии в молекулах.

При температуре жидкого азота  $-196^\circ\text{C}$  удалось в спиртовом щелочном растворе зафиксировать момент передачи электрона. Появление спектра ЭПР (рис. 44), отличающегося по своему виду и параметрам от полученного в кислой среде, служит тому доказательством. Переход электрона нейтрализует заряд катиона красителя. Если получается нейтральная форма, то она должна растворяться в органических неполярных растворителях (бензоле, тетрахлорметане), на что не способна обычная синяя форма. Действительно, продукты превращения извлекаются бензолом и окрашивают его в красно-фиолетовый цвет (см. рис. 38).

Таким образом, хотя итог процесса состоит в разрыве валентной связи водорода и донора  $\text{H}-\text{D}$  и образовании валентной связи водорода с красителем  $\text{H}-\text{K}_p$ , фактический элементарный механизм реакции окисления-восстановления органических соединений заключается в переносе не атома Н, а электрона и протона раздельно, т. е. имеет ионную природу. В водной или ионной среде такое ступенчатое прохождение реакции требует на промежуточных его этапах значительно меньшей энергии активации, чем непосредственный отрыв нейтрального атома водорода, хотя суммарный энергетический эффект реакции согласно за-

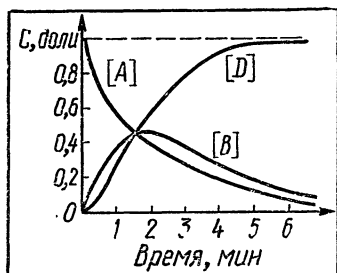
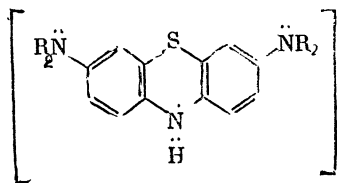


Рис. 46. Кинетическая картина превращения форм красителя из исходной [A] синей через полувосстановленную [B] зеленую в бесцветную [D].

трального атома водорода. Когда в молекуле красителя появляется вслед за электроном протон, то электронная плотность более равномерно распределяется по  $\pi$ -электронной системе молекулы. Форма красителя отличается и по цвету (зеленая) и по сигналу ЭПР.

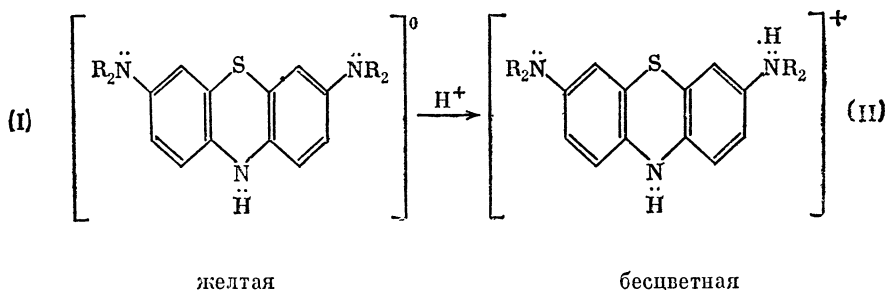
Для дальнейшего превращения зеленой полувосстановленной формы метиленового голубого в лейкоформу требуется еще один атом водорода. Процесс совершается точно так же, как и присоединение первого атома водорода (рис. 46). Присоединяется сначала электрон. Все электроны оказываются в такой структуре спаренными:



Цепь сопряжения обеспечивается неподеленной парой атома азота. Эта форма красителя заряда не имеет и должна извлекаться неполярными растворителями. Раствор ее в бензоле и в четыреххлористом углеороде имеет желтую окраску. Далее в кислой среде к ней присоединяется протон, и краситель становится бесцветным в видимой области, по обладает максимумом поглощения в ультрафиолетовой при 210—220 нм.

кону сохранения энергии не зависит от его расчленения на отдельные этапы. Обмен электроном может происходить и без необходимости тесного сближения частиц, как этого требует обычное химическое превращение — гидрирование.

Электрон и протон в обычных условиях в кислой среде следуют друг за другом настолько быстро и неразрывно, что весь процесс производит впечатление единого процесса переноса ней-



Для красителей, имеющих в молекуле сопряженные связи, присоединение атомов Н приводит к исчезновению окраски. Бесцветный продукт реакции восстановления красителя по этой причине называется лейкоформой, т. е. бесцветной формой. Для красителей типа тиазиновых атомы водорода в лейкоформе связаны непрочно и могут быть отщеплены путем реакции с кислородом воздуха по схеме (2), сопровождаясь обратимой регенерацией красителя.

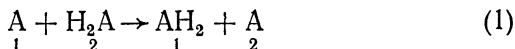
Один из распространенных взглядов на процесс переноса водорода в системах организма состоит в следующем. Считается, что по биохимической цепочке с уровня одной молекулы на незаполненный уровень другой переходит электрон, постепенно растрачивая запас своей энергии. На последней стадии он соединяется с протоном из среды. Таким образом, с кислородом реагирует уже целый атом водорода.

Молекула же красителя, выступая в роли антидота, представляет собой спасательный «корабль», куда можно загрузить и электрон и протон, причем этот спасатель имеет двойную емкость, так как способен принять два электрона и соответственно два протона. Таким образом, краситель передает кислороду в сумме одну молекулу водорода. После передачи «груза» он превращается в свою исходную форму и способен отправиться за новыми электронами и протонами в глубь организма. Такова картина последовательных ступеней восстановления красителей типа метиленового голубого, являющихся типичными красителями, выцветающими в результате восстановления, но обратимо регенерируемых при окислении их лейкоформы.

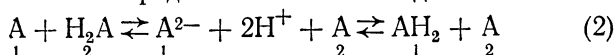


## Фотогальванический элемент на основе красителей

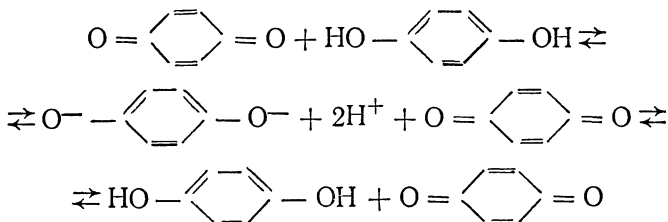
В водном растворе, содержащем обратимо восстанавливающийся краситель А, например метиленовый голубой, вместе с его лейкоформой  $H_2A$ , устанавливается подвижное равновесие в результате реакции переноса атомов от одной молекулы к другой, которую можно изобразить суммарной схемой:



Как было выше сказано, реакция (1) в действительности состоит из нескольких быстро следующих один за другим этапов, при которых частицы обмениваются не нейтральными атомами водорода, а электрическими зарядами: электронами  $e^-$  и протонами  $H^+$ . Опуская для простоты изложения промежуточное образование полуокисленной или полувосстановленной формы  $HA$ , истинный механизм написанной выше обратимой окислительно-восстановительной реакции можно представить в таком виде:



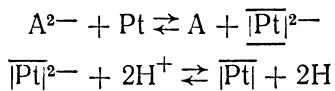
Или более конкретно на простом примере:



Первичный акт состоит в обмене электронами; протоны, как менее подвижные, отщепляются и присоединяются вслед за электронами. Реакция (2) на самом деле состоит из двух ступеней, на каждой из которых переносится по одному электрону и протону. Быстрое и практически нераздельное следование этих этапов один за другим позволяет пользоваться в дальнейшем суммарной картиной (2).

Наличие в этом процессе промежуточной стадии, на которой появляются заряды, дает возможность обнаружить и измерить концентрацию заряженных частиц путем введения в раствор химически инертного «зонда» — вещества,

способного вступить в обратимое равновесие с зарядами. Таким зондом и является металлический (платиновый) электрод, который заряжается до определенного потенциала в результате непрерывно идущих противоположных процессов захвата электронов от частиц  $A^{2-}$  и отдачи электронов непосредственно частицам  $A$  или ионам водорода. Отсюда следует, что наряду с предыдущим подвижным равновесием (1) или (2) на платиновом электроде происходят элементарные процессы, которые условно можно записать:

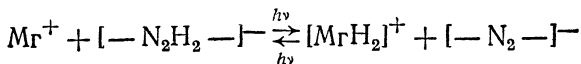


Потенциал, принимаемый платиновым электродом  $Pt$  в результате этих противоположных действий (измеренный по отношению к какому-либо стандартному электроду), зависит от специфических свойств и относительной концентрации участвующих в равновесии частиц  $A^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $A$ . При обычных концентрациях внесение электрода не сказывается на первоначальном равновесии (1) или (2) и потенциал электрода служит электрическим выражением состояния раствора.

Различие в электрохимических потенциалах окисленной и восстановленной форм позволяет использовать это для создания гальванического элемента. В таком элементе проще всего использовать два красителя, которые способны обратимо окисляться и восстанавливаться под действием света, но при разных длинах волн света. В таком случае один будет передавать другому атомы водорода. Например, метиленовый голубой обесцвечивается в кислом растворе при освещении видимым светом 500—700 нм. Под действием ультрафиолета 300—400 нм лейкоформа красителя окисляется, отдавая водород. В то же время другой краситель сульфодиазобензол  $C_6H_5-N=N-SO_3^-$  как раз под действием ультрафиолетовых лучей способен восстанавливаться до лейкоформы, а к видимым лучам он нечувствителен.

Фотогальванический элемент с платиновыми электродами содержит освобожденный от кислорода подкисленный водный раствор смеси двух красителей. Метиленовый голубой находится в форме окрашенного иона (обозначим его  $Mg^+$ ), а сульфодиазобензол в виде лейкоформы (которую

обозначим  $-\text{N}_2\text{H}_2-$ )  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ , имеющей слегка желтую окраску. Фотопроеесс может быть записан в виде следующей реакции:



Под действием света происходит процесс восстановления метиленового голубого за счет ионов  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHNH}-\text{SO}_3^{-}$ , на которые видимый свет не действует. Освещая затем раствор ультрафиолетовым светом (400—440 нм), даем «старт» обратной реакции. Лейкоформа метиленового голубого  $[\text{MgH}_2]$  восстанавливает  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3^{-}$ .

Конечно, «старт» реакции — это выражение не совсем точно соответствует истинному положению дел. В действительности еще до освещения в растворе устанавливается подвижное равновесие между всеми четырьмя участвующими в фотопроеессе ионами. Свет лишь смещает состояние равновесия в ту или иную сторону. Разность потенциалов окисленных и восстановленных форм обеспечивает возникновение электродвижущей силы фотогальванического элемента, основанного на красителях.

### Фотохимическое окисление-восстановление

**Техника выполнения опыта.** Лампа синяя. В плоскодонную колбу поместите 0,3 мл раствора метиленового синего, 1 мл 6н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 40 мл воды. Добавьте 10 мл раствора сульфата железа (II) при обычном освещении — окраска метиленового синего не изменяется. Осветите раствор синей лампой — окраска исчезает. Накройте колбу темным колпаком. Снимите колпак через 10 мин — синяя окраска восстанавливается.

**Пояснение к опыту.** Действие ультрафиолетового излучения на смесь метиленового синего и соли железа (II) приводит к обесцвечиванию красителя. Это объясняется окислительно-восстановительной реакцией, равновесие которой под действием света смещается в сторону восстановления красителя и окисления железа. Реакция обратимая. Некоторые реакции окисления-восстановления каталитически ускоряются под действием ультрафиолетового света. Например, иод, соли железа (II), титана (III), урана (IV) быстро окисляются кислородом воздуха при солнечном освещении.

## Пигменты — защитники металла

Поверхности всех металлических предметов под действием окружающей среды постепенно разрушаются. Примерно каждая пятая домна на планете работает только для того, чтобы восполнить убыль металла, пожираемого коррозией. Одним из самых распространенных способов замедлить, а в некоторых случаях и предотвратить коррозию служит покраска.

Любое покрытие затрудняет доступ воздуха и влаги к поверхности металла. Однако наиболее эффективно оно действует, когда в него добавляются химические соединения, которые одновременно с созданием цвета предохраняют поверхность металла от разрушения. Ингибиторами коррозии являются ионы цинка, магния, никеля, свинца, хроматы щелочноземельных металлов, а также фосфаты, карбонаты, нитраты и силикаты. Защитная способность анионов определяется, в частности, образованием нерастворимых соединений с продуктами коррозии.

Ниже приведены примеры соединений, обладающих антикоррозионными качествами, и указан их цвет.

Вещество	Цвет
Алюминиевая пудра	белый
Цинковая пыль	белый
Хромат цинка	желтый
Хромат свинца	желто-оранжевый
Свинцовый сурик	красно-оранжевый
Оксид хрома	зеленый
Фосфат хрома	светло-зеленый
Алюминат кобальта	синий
Фосфат кобальта	темно-фиолетовый
Гипоманганат бария	голубой

После того как растворитель растекается по всей поверхности изделия, частицы пигмента соприкасаются с металлом и образуют защитное покрытие. Через такое покрытие, содержащее пигменты-замедлители коррозии, молекулы кислорода и других коррозионных веществ проникают значительно медленнее. Кроме того, пигменты способны адсорбировать или вступать в химические реакции с газами — агентами коррозии: сероводородом, сернистым газом, хлором и другими. Свинцовые белила связывают сероводород даже при ничтожно малом его количестве. Цинковые белила легко взаимодействуют с оксидом серы ( $\text{SO}_2$ ).

Правда, при этом и те и другие белила темнеют, так как продукты их взаимодействия с газами имеют темный цвет. Некоторые металлические порошки (алюминиевая и цинковая пыль) предохраняют стальные изделия, потому что образуют с поверхностью металла микрогальванические пары.

Особняком среди неорганических красителей стоят те, которые предназначены для покраски кораблей. Для плавания по морям и океанам особенно важно, чтобы окраска не только придавала кораблям нарядный вид (или маскировала их), но и предохраняла металл, из которого делается судно, от обрастания морскими водорослями, ракушками и прочими представителями морской флоры и фауны. Ведь сталь совершенно неуязвима для древоточцев, но с трудом противостоит действию морских микроорганизмов. Обрастание подводной части судна снижает его скорость, ухудшает устойчивость, вызывает необходимость чаще помещать корабли в доки для очистки от слоя ракушек и водорослей.

Предотвратить обрастание невозможно. Даже вещества безусловно ядовитые, например соединения ртути, все же не могут спасти судно от опасности обрасти морскими организмами. Организмы, поселившиеся на днище корабля и убитые ядовитыми веществами, содержащимися в краске, для последующих пришельцев представляют уже более безопасную зону. Составы, применяющиеся для окраски, не могут полностью предупредить, но отдалить начало обрастания и замедлить его развитие им вполне по силам.

Наиболее устойчивыми ядами для обитателей морской среды являются соединения ртути и меди. Для их действия достаточны концентрации соответственно  $10^{-6}$  и  $10^{-4}$  г/л. Уже при таких микроскопических содержаниях меди и ртути в воде простейшие водоросли погибают. Эти яды, если находятся в растворе, вызывают свертывание белков. Следовательно, в качестве пигментов нужно использовать только такие соединения этих металлов, которые могут диссоциировать в воде и создавать определенные концентрации ионов металлов. Можно брать и нерастворимые соединения, если только они способны с солями, содержащимися в морской воде, образовывать растворимые вещества.

Наиболее доступные и простейшие соединения этих металлов: оксид ртути (II), оксид меди (I) и роданид ме-

ди (I). Все они имеют свой цвет, который и сообщают в виде оттенков составам, в которые вводятся. Перечисленные соединения в воде нерастворимы. Однако они способны вступать в реакцию с хлоридом натрия, который всегда присутствует в морской воде. В результате взаимодействия образуется  $2\text{NaCl} \cdot \text{HgCl}_2$  — двойная растворимая соль и соль более сложного состава  $6\text{NaCl} \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ , растворимая в воде. Сейчас все краски, которыми покрывают подводную часть кораблей, причалов, шлюзов и других морских и речных сооружений, содержат в качестве пигментов, кроме оксидов ртути и меди, роданида меди, соединения мышьяка, цинка, оловоорганические соединения.

Механизм действия всех этих соединений точно не установлен. Предполагают, что, постепенно переходя в окружающий раствор — морскую или речную воду, ионы металлов создают зону, опасную для жизнедеятельности микроорганизмов. Все простейшие микроорганизмы, попавшие в отравленную зону, гибнут и до металлической поверхности добираются лишь отдельные экземпляры. Обрастание же начинается только после значительного обеднения цветного слоя краски ионами-ядами. Так на самом деле и происходит. Сначала на поверхности краски поселяются отдельные экземпляры моллюсков. Они гибнут и становятся благоприятной почвой для следующих. Сплошное же «заселение» происходит в несколько раз позже, чем при применении краски, не содержащей пигментов-ядов.

### Термочувствительные составы

Такие составы обладают способностью менять свой цвет в зависимости от температуры. Их основу могут составлять как неорганические, так и органические химические соединения. Термочувствительные вещества бывают двух типов. Одни из них меняют свой цвет при нагревании и обретают прежнюю окраску при последующем охлаждении. Их называют обратимыми. Вещества второго типа меняют окраску при нагревании и остаются такими после охлаждения. В них под действием температуры происходят необратимые химические процессы.

Самые простые обратимые термочувствительные пигменты — это кристаллогидраты. Вспомните медный купорос. Бесводный  $\text{CuSO}_4$  — белый, а по мере поглощения им воды его цвет становится голубым, например при образо-

вании  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для избавления этого соединения от воды его надо нагреть примерно до  $200^\circ\text{C}$ . Следовательно, если при нагревании медный купорос изменил свой цвет с голубого на белый, значит, температура достигла  $250^\circ\text{C}$ .

Наиболее простые из широко известных термообратимых пигментов — двойные соли иодистоводородной кислоты типа  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{AgI}$  или  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{CuI}$ . В предыдущих разделах книги уже говорилось о том, что цвет кристаллического соединения зависит от структуры. Именно это и имеет место в данном случае. При нагревании меняется структура соли: переходит из одной кристаллической формы в другую. При охлаждении цвет быстро становится прежним, так как в определенной температурной точке двойная соль приобретает структуру, устойчивую при более низких температурах.

У обратимо меняющих свой цвет соединений первоначальный цвет восстанавливается медленнее. Галогениды кобальта и никеля, образующие соединения с гексаметилентетрамином  $\text{NiBr} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , восстанавливают прежнюю окраску за 2—4 ч. Они теряют при нагревании до определенной температуры десять молекул воды (на одну молекулу соли). При охлаждении они снова поглощают влагу из воздуха, а на это требуется гораздо больше времени, чем на изменение структуры. В связи с тем что изменение цвета связано у кристаллогидратов с испарением и поглощением воды, они служат цветовыми индикаторами при температуре около  $100^\circ\text{C}$ . Для более высоких температурных интервалов применяют необратимые термочувствительные пигменты.

Принципиально их действие основано на образовании под влиянием температуры нового соединения, отличающегося по цвету от исходного. Например, известно, что при нагревании гидроксиды, карбонаты, основные карбонаты целого ряда металлов превращаются в оксиды, имеющие иной цвет:  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AgCO}_3 \cdot \text{CuCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2$ . Все эти соединения при определенной температуре переходят в оксиды и сообщают о температуре изменением цвета. В таблице 6 приведены некоторые из перечисленных и другие термочувствительные пигменты, указана температура изменения цвета и сам цвет.

Новое соединение, имеющее окраску, отличную от исходной, может быть получено в результате химических

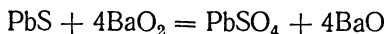
Таблица 6

## Термочувствительные пигменты

Соединение	Температура изменения цвета	Первоначальный цвет	Цвет после воздействия температуры
<b>Обратимые</b>			
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	35	Розовый	Голубой
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40	Розовый	Голубой
$\text{MgI}_2 \cdot 2\text{AgI}$	45	Темно-желтый	Темно-коричневый
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50	Розовый	Зеленый
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	60	Розовый	Фиолетовый
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60	Светло-зеленый	Желтый
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60	Светло-зеленый	Голубой
$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{CuI}$	65	Карминово-красный	Шоколадный
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	75	Розовый	Пурпурный
<b>Необратимые</b>			
$\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120	Светло-зеленый	Серо-зеленый
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	140	Розовый	Голубой
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140	Пурпурно-красный	Темно-голубой
$\text{Pb}(\text{OH})_2$ с 4,5% $\text{H}_2\text{O}$	145	Белый	Желтый
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	150	Белый	Коричневый
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	160	Желтый	Черный
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$	200	Желтый	Серый
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	200	Белый	Желтый
$7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220	Голубой	Коричневый
$\text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2$	250	Розовый	Черный
$\text{FeO} \cdot \text{OH}$	280	Желтый	Красно-коричневый
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	285	Белый	Желтый
$\text{PbCO}_3$	290	Белый	Желтый
$\text{CdCO}_3$	310	Белый	Коричневый
$\text{CoCl}_3$	400	Розовый	Темно-коричневый
$\text{CuCo}_3$	400	Светло-зеленый	Темно-коричневый
$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	400	Фиолетовый	Белый
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$	650	Серый	Зеленый



взаимодействий не одного, а нескольких веществ. В таком случае используется смесь соединений, которые при нагревании вступают в реакции между собой. Так, сурик с тиомочевинной дает сульфид свинца черного цвета, а смесь сульфида свинца с пероксидом бария температурное воздействие превращает в белый цвет:



Таким образом, смесь трех веществ сурика, тиомочевины и пероксида бария при нагревании дважды меняет цвет:

оранжевый → черный → белый

Многоступенчатое температурное изменение цвета претерпевает и алюминиевый порошок, обработанный последовательно танином, щавелевой кислотой и каким-либо основным красителем. Но в этом случае получившийся пигмент будет обратимо термочувствителен.

В настоящее время все шире применяются пигменты, способные при нагревании изменять свой цвет несколько раз в результате последовательно идущих при разных температурах химических реакций. Такие составы применяют в сигнальных устройствах, наносят на поверхности аппаратов и трущихся деталей машин, если температура не должна превышать определенного предела. Оригинальное применение таким многоцветным составам предложила одна из американских фирм. Она запатентовала медицинский градусник одноразового пользования. Он представляет собой тонкую прозрачную пластинку с вделанными в нее микрокапсулами, наполненными термочувствительным веществом. Оно при соприкосновении с источником теплоты, например с телом человека, быстро реагирует на небольшие колебания температуры. Окраска резко и необратимо меняется. Для измерения температуры требуется 15 с. Цвет остается неизменным, и такой термометр может быть в случае необходимости приобщен к истории болезни.

Обычно же при помощи термочувствительных составов контролируют температуру в холодильниках, котлах, моторах, двигателях внутреннего сгорания и в тех местах аппаратуры, которые недоступны для непосредственного контроля. Отдельные марки термочувствительных необратимых пигментов пригодны для измерения вплоть до 1000° С. Продаются составы либо в виде набора карандашей для

определенного набора температур, либо в виде порошка, содержащего смолу или полимер, растворимый в спирте или ацетоне. Порошок перед употреблением перемешивают в растворителе (этаноле или ацетоне), смола и пигмент переводятся в раствор. Приготовленную смесь наносят на поверхность. Правда, у подобных составов есть два существенных недостатка. Они не обладают высокой прочностью при высоких температурах. Смола выгорает, и пигмент начинает осыпаться. Кроме того, они постепенно загрязняются и изменение цвета становится плохо заметным.

### Спектральный анализ

В праздничный вечер в небе над столицами союзных республик, городов-героев и крепости-героев Бресте можно видеть яркий красочный фейерверк. Взлетают вверх и рассыпаются в небе веселые разноцветные звездочки — салют. Редко кому приходит при этом на память тихая химическая лаборатория, где подобный «салют», но в микромаштабах производят исследователи, чтобы отличить одно соединение от другого. Метод, сущность которого составляет «салют», называется спектральным анализом.

При выплавке стали, получении магниевых, медных, алюминиевых и других сплавов, сортировке и контроле различных материалов одним из точных и относительно быстрых методов анализа является спектральный. Существует два вида спектров: поглощения и испускания. Первый был предметом довольно подробного рассмотрения в предыдущих главах книги. Напомним, что суть его состоит в том, что кванты поглощенного света переводят электроны молекулы с основного уровня энергии на другой — возбужденный, т. е. энергия падающего излучения переходит в энергию частиц.

Второй вид спектров — испускания — возникает, когда энергия частиц переходит в энергию излучения. Характер таких спектров позволяет судить о веществе в газообразном состоянии. Спектры излучения возникают при действии высоких температур, когда вещество попадает в пламя или искровой (дуговой) заряд. Наблюдается ряд сложных процессов: плавление, испарение, возгонка, взаимодействия с кислородом. Если температура достаточно высокая, то происходит диссоциация, ионизация, наблюдается разноцветное свечение. Возбуждение атомов, молекул и ионов

приводит к тому, что частицы начинают отдавать сообщенную им энергию. В итоге наблюдается свечение пламени: оно окрашивается в различные цвета. Проведите простейший спектральный анализ. Бросьте щепоточку поваренной соли в пламя горелки — оно окрасится в ярко-желтый цвет, доказывающий присутствие в соединении ионов натрия. Возникновение окраски связано с состоянием вещества иначе, чем при действии светового потока.

Спектры испускания молекулы, в отличие от спектров поглощения, не представляют собой совокупности отдельных линий, отвечающих электронным переходам, а имеют вид полос. Дело в том, что, кроме движения электронов, в молекуле совершаются еще колебания ядер атомов, а вся молекула в целом вращается. Уровни энергий колебательных движений расположены гораздо ближе друг к другу, чем электронные, а вращательные еще примерно в 100 раз чаще. Каждому электронному переходу, сопровождающемуся относительно большим изменением энергии, отвечает группа колебательных переходов. В свою очередь каждый колебательный переход связан с рядом вращательных (топ-кая структура спектра). Поэтому в спектре получаются не линии, а колебательные полосы. Каждый электронный переход связан с группой таких полос. Сущность спектрального анализа состоит в том, что каждый элемент при внесении в пламя или дуговой разряд дает спектр испускания, характеризующийся своей, отличной от любого другого элемента совокупностью линий определенных длин волн. Среди них встречаются световые волны различной интенсивности, и наиболее яркая полоса сообщает окраску всему спектру. Например, цвет пламени соединений калия фиолетовый, лития — малиновый, бора — зеленый и т. п., хотя в спектре испускания имеются и другие полосы.

Отдельные линии в спектрах различных элементов могут совпадать между собой, но при этом другие линии спектров этих элементов оказываются различными. Количественный спектральный анализ основывается на соотношении между интенсивностью спектральных линий и концентрацией; с увеличением концентрации определяемого элемента в пробе интенсивность его спектральных линий возрастает. Однако интенсивность линий зависит еще от температуры пламени, условий возбуждения и т. д. Для того чтобы по возможности исключить или свести к минимуму влияние этих факторов, концентрация анали-

зируемого элемента при всех методах анализа определяется не по абсолютной интенсивности его линий, а по относительной интенсивности по отношению к одной из линий так называемого внутреннего стандарта. Каждую пару линий, т. е. линию анализируемого элемента и линию сравнения, подбирают так, чтобы относительная интенсивность обеих линий по возможности не зависела от условий измерений.

В большинстве случаев элементом сравнения служит основной элемент пробы, например железо в случае анализа сталей, магний при анализе магниевых сплавов и т. д. Ввиду бедности спектров некоторых элементов (например, магния, алюминия) линиями иногда внутренним стандартом служит медь, железо или другие элементы, применяемые в качестве постоянных электродов при создании разряда.

В спектре испускания содержатся сведения не только о состоянии электронов, но и о колебаниях атомов и молекул. Например, цвет пламени соединений кальция (кирпично-красный) и стронция (карминово-красный) обусловлен молекулами  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$ , выдерживающими высокие температуры. В него вносят свой вклад наряду с электронными переходами колебательные и вращательные переходы. Поэтому в спектре получаются не линии, а полосы, и сам спектр приобретает сложную структуру.

Несмотря на сложность спектров испускания и трудности их расшифровки, спектральный анализ имеет большие заслуги перед химией и перед наукой вообще. Благодаря этому анализу мы знаем примерный состав Солнца, планет и звезд. В 1868 г. в спектре Солнца были обнаружены линии, не отвечающие ни одному из известных веществ на Земле. Эти линии приписали новому элементу — гелию. Лишь через 27 лет гелий был найден в газах, выделяющихся при нагревании минерала клевента. Благодаря спектральному анализу были открыты элементы, встречающиеся в виде небольших примесей в минералах других элементов. Так, один из создателей спектрального анализа Р. Бунзен (другим был К. Кирхгоф) открыл цезий (1860) и рубидий (1861) в водах соляных источников.

Вернемся, однако, к разноцветному праздничному фейерверку, с которого мы начали рассказ. Что же происходит в ночном небе, когда над нашими головами вспыхивает разноцветие огней? Пиротехнические патроны содержат

смеси солей элементов с зажигательным и пороховым зарядом. При трении о воздух происходит загорание и возникает высокая температура — пламя. Соли того или иного металла под действием высокой температуры сгорают. Ионы металла дают спектры испускания, которые и окрашивают огни фейерверка в соответствующие цвета: литий — малиновый, натрий — желтый, калий — фиолетовый, барий — желто-зеленый, бор — зеленый, стронций — карминово-красный, кальций — кирпично-красный.

Можно убедиться в этом самим. Достаточно лишь иметь газовую или спиртовую горелку и запастись набором растворов соответствующих солей, например хлорида натрия, бромида калия, борной кислоты или любыми солями бария, кальция, лития (он есть в табачном пепле), стронция. Из медной проволоочки нужно сделать небольшое ушко, закрепить его на деревянном держателе и прокалить, чтобы очистить поверхность меди. Опускайте по очереди эту проволочку в растворы разных солей и вносите в пламя. Оно будет окрашиваться в разные цвета. Ионы каждого из элементов периодической системы имеют свой характерный спектр испускания. Поэтому наличие того или иного элемента можно определить в пламени, например, мартеновских печей. Количественный экспресс-анализ производится на металлургических заводах за несколько минут. Это дает возможность произвести корректировку химического состава сплава в процессе плавки. Опытные сталевары способны судить о близости процесса сварки стали к завершению по цвету пламени в печи. Ведь элементы-примеси, сгорая, придают цвету пламени своеобразный оттенок. По мере их выгорания пламя как бы очищается. Сталевар таким образом выполняет спектральный анализ, в буквальном смысле не сходя с места. Такой визуальный анализ пригоден для определения присутствия элементов, дающих интенсивные линии в видимой части спектра.

Более точный результат (с чувствительностью  $10^{-3}$  —  $10^{-5}\%$ ) дает определение при помощи приборов, способных снимать как видимую, так и инфракрасную и ультрафиолетовую части спектра. При помощи приборов, обладающих способностью различать тонкую структуру спектров, можно следить либо за изменениями всего спектра, либо за какой-то конкретной линией или полосой. Эти приборы — спектроскопы или спектрофотометры — позволяют решить две задачи. Спектроскопы помогают

определить, сколько и каких конкретных веществ образуется в процессе реакций. Эти приборы оказывают исследователям неоценимую помощь при определении присутствия того или иного элемента в смеси.

## Хроматография

Название этого метода, которое в переводе с греческого (хромос — цвет, графо — пишу) означает цветописание, перекликается с именем его создателя русского ученого Михаила Семеновича Цвета. Замечательный ботаник и отличный химик, широко образованный эрудит, тонкий наблюдатель и изобретательный экспериментатор М. С. Цвет открыл фундаментальный принцип природы и своим научным достижением намного опередил время.

Он обнаружил, что при пропускании эфирной вытяжки из зеленых листьев через фильтровальную бумагу наблюдаются отчетливые по-разному окрашенные пояса — зоны желтого и зеленого цветов. Так впервые в 1901 г. было установлено, что на основе различия во взаимодействии компонентов с поверхностью можно разделять смеси на составляющие и поодиночке выделять их в чистом виде.

Через два года после первых опытов в докладе, прочитанном М. С. Цветом 8 марта 1903 г. в биологическом отделении Варшавского общества естествоиспытателей, сообщалось о разделении хлорофилла при фильтрации его лигроинового раствора через порошок карбоната кальция. Уже в это время М. С. Цвет делает вывод о возможности разработки нового метода «физического отделения различных в органических жидкостях веществ». В основе такого отделения, по глубокому замечанию создателя хроматографии, лежит фундаментальнейшее свойство веществ «образовывать физические адсорбционные соединения с различными минеральными и органическими твердыми веществами». Слова, сказанные почти три четверти века назад, и сегодня звучат по-современному. Суть явления была точно охарактеризована М. С. Цветом.

Термин «хроматография» был придуман и введен им самим. Буквальное название метода (цветописание) не без умысла и тонкого юмора связано с фамилией Цвета. Он сравнивал расположение разноцветных пигментов по столбику твердого карбоната кальция с разноцветными лучами в спектре. Получаемую картину он назвал хроматограммой,

а предлагаемую методику — хроматографической. Уже тогда М. С. Цвет предвидел возможность применения открытого им принципа разделения не только к окрашенным, но и бесцветным химическим соединениям.

В основе хроматографических явлений лежит адсорбция. О ней в нескольких словах говорилось в разделе «Краски красят». Суть адсорбции состоит в сгущении (концентрировании) молекул газов, паров или растворенных веществ на поверхности, служащей границей раздела между двумя фазами (твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ и т. п.). Происходит такое сгущение потому, что атомы на поверхности уже не могут полностью компенсировать друг друга (рис. 40). Часть их электрических полей остается свободной и молекулы газа (рис. 41) или другого вещества могут быть удержаны этими силовыми полями. Они как бы притягиваются к поверхности тела — адсорбируются. Вещество, предоставляющее свою поверхность для адсорбции (сорбции), называется адсорбентом (или сорбентом). То вещество, молекулы которого адсорбируются, называют адсорбатом.

Сохранение запаха духов на ткани, стойкость окраски и расцветки тканей — это все связано с адсорбцией. Разные вещества на одной и той же поверхности удерживаются не одинаково. Так, известный поглотитель — активированный уголь (таблетки которого в виде карболена продаются в аптеке) — хорошо адсорбирует хлор, бензин, хуже — спирт и совсем плохо — кислород и азот. Вот почему такой уголь применяют в противогазах. Представим себе колонку, наполненную раздробленным активированным углем. Если через нее пропускать смесь веществ, которые на угле адсорбируются не одинаково, то они будут закрепляться на колонке в разных местах. Бензол, бензин будут поглощаться уже в первых слоях угля. Спирт будет проходить дальше и размещаться в средних слоях. В дальнейшем можно эти вещества извлечь из различных слоев и выделить в чистом виде. Такой метод разделения и называется хроматографическим, а связанные с ним явления хроматографией.

Извлечению предшествует разделение веществ по зонам, в каждой из которых должен содержаться только один из компонентов смеси. Это достигается применением вещества, в котором растворяются все компоненты. В таком случае составляющие смеси получают возможность более

дифференцированно адсорбироваться в том или ином месте угля и происходит их более четкое разделение на пояса-зоны. По мере дальнейшего пропускания растворителя компоненты из колонки будут выходить поодиночке — сначала те, которые слабо удерживались, а потом постепенно и остальные.

М. С. Цвет разделил смеси растительных пигментов на несколько окрашенных компонентов на колонке, заполненной адсорбентом — карбонатом кальция. Это была первая начальная ступень развития метода, в котором разделяемые компоненты распределяются между неподвижной поверхностью и подвижной фазой. В опытах Цвета неподвижным был твердый адсорбент, а подвижной фазой — жидкость. Пигменты, имеющие различное строение и различный цвет, распределялись между растворителем и адсорбентом в соответствии с различием во взаимодействии с карбонатом кальция и в результате проходили через колонку с разными скоростями.

При жизни научные достижения М. С. Цвета не получили должной оценки и признания. До 1930 г. метод хроматографии считался узкоспециальным методом биологии и ботаники. Лишь благодаря вниманию к этому методу химиков хроматография получила всеобщее признание. В настоящее время трудно найти область техники и естествознания, где в той или иной мере не используются достижения хроматографии. До 1930 г. хроматографический метод использовался в основном для разделения смесей органических и биологических веществ. С конца 1930 г. хроматография стала все шире применяться в анализе неорганических веществ на колонке с оксидом алюминия, на бумаге, пропитанной гидроксидами алюминия и хрома, на колонках с органическими веществами типа диметилглиоксим, оксихинолин и т. п.

На основе различной сорбируемости ионов на оксиде алюминия для хроматографии был разработан качественный хроматографический анализ ионов. Если заряженные частицы обладают различной способностью к сорбции, то они хорошо разделяются и на колонке и в тонком слое оксида алюминия. Их зоны могут быть определены либо визуально по цвету, либо путем проявления хроматограмм. Анализ может быть проведен и количественно. Основу для этого дает главная особенность хроматограмм: вещество в зоне распределено равномерно. Следовательно, существу-



ет пропорциональная зависимость между размерами зон хроматограмм и концентрацией исследуемого раствора. Для каждого конкретного случая строят калибровочную зависимость величины зон хроматограмм от концентрации растворов. Затем при тех же условиях получают хроматограмму того же вещества, но неизвестной концентрации, которую и определяют по калибровочной кривой. Разработаны количественные методы определения веществ по длине зоны хроматограмм для кальция, железа, меди, никеля, хлорида олова, мышьяка, ртути и других неорганических ионов.

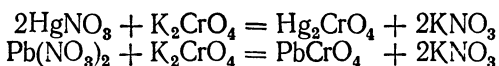
Практически метод довольно прост. Элементарный хроматографический анализ смеси ионов можно легко провести самим. Стеклянную трубочку с диаметром примерно 0,5 см и длиной 5—7 см закрывают с одного конца небольшим тампоном ваты. Уплотняют его при помощи стеклянной палочки. Затем в трубку вносят тонко измельченный сорбент — карбонат кальция (мел) или, еще лучше, порошок оксида алюминия. При этом надо следить, чтобы высота столбика сорбента была не менее 4 см, а внутри него не было незаполненных или неплотных участков. Так получается хроматографическая колонка.

Готовят смесь исследуемых ионов. Можно смешать по 1 мл хлоридов или нитратов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . После тщательного перемешивания в пробирке вносят приготовленный раствор в хроматографическую колонку в количестве 2—3 капель. Постепенно образуются пояса-зоны, окрашенные в различные цвета, соответствующие окраске ионов в водном растворе. Может оказаться, что первоначальное разделение не достаточно четкое. В таком случае первичную хроматографию проявляют. В данном случае «проявителем» может служить вода. Полученную хроматограмму промывают одной-двумя каплями воды. Теперь получается так называемая «проявленная» хроматограмма, в которой разноцветные пояса-зоны более четко, чем прежде, отделены друг от друга. Различаются цвета, соответствующие катионам: розовый — кобальту, зелено-голубой — никелю, желтовато-бурый — железу.

Тот же самый анализ можно провести при помощи другой разновидности хроматографии — так называемой тонкослойной, о которой упоминалось несколько раньше. Сорбент — оксид алюминия — в сыром виде наносится на поверхность стекла. После высыхания на него наносят

1—2 капли исследуемого раствора. Тот ион, который в вертикальной колонке был в первом поясе, теперь окажется в центре. Вокруг него в виде колец располагается второй, третий и т. д. пояса-зоны. Чтобы их более четко отделить друг от друга, хроматограмму также проявляют каплей воды. Имея хроматограммы для различных ионов, можно проводить анализ неизвестного раствора. Сравнивая получающуюся хроматограмму с уже имеющимися, определяют наличие того или иного иона в исследуемой смеси. По величине пояса-зоны можно количественно судить о концентрации конкретного иона.

Несколько более сложным является анализ в том случае, когда требуется разделить смесь бесцветных ионов. В этом случае важно подобрать проявитель, с которым анализируемые ионы дают соединения разного цвета. Так анализируются растворы, содержащие ионы свинца и ртути, полифосфорные кислоты, а в органической химии — смеси аминокислот. Для ионов  $Pb^{2+}$  и  $Hg^{1+}$  проявление может быть связано с образованием их хроматов:



У образующихся плохо диссоциирующих соединений различная окраска: хромат ртути оранжевый, а хромат свинца желтый. После внесения смеси, содержащей предполагаемые ионы  $Pb^{2+}$  или  $Hg^{1+}$ , в хроматографическую колонку с оксидом алюминия в нее добавляют 2—3 капли воды. Вода в данном случае способствует лучшему разделению компонентов, но не влияет на окраску, так как аквакомплексы и свинца и ртути бесцветны. Проявление же осуществляют раствором  $K_2CrO_4$ , который вводят в количестве 5—6 капель. Образование оранжевой или желтой зоны указывает на наличие в растворе соответствующего иона. В том случае, если катионы ртути и свинца присутствуют вместе, зоны располагаются одна под другой по высоте хроматографической колонки.

Как для катионов, так и для анионов существуют так называемые сорбционные ряды, в соответствии с которыми ионы располагаются на адсорбентах. В начале сорбционного ряда стоят ионы, которые имеют наибольшую сорбционную способность к данному адсорбенту. Так, из наиболее распространенных анионов у карбоната ( $CO_3^{2-}$ ) и сульфид-

та ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) разница настолько велика, что позволяет применять хроматографию для освобождения растворов от присутствия карбонатов и бикарбонатов. Это используется в установках по умягчению жесткой воды.

В некоторых случаях хроматографическое разделение удастся провести на обыкновенной фильтровальной бумаге. Так возможно провести анализ смеси, содержащей красители, относящиеся к различным типам. Если нанести одну-две капли смеси метилового голубого и родамина или метиленового голубого и эозина, то на поверхности бумаги образуется пятно со сложной окраской. В центре оно имеет синий цвет, так как там остался метиленовый голубой. По периферии пятна проявляется окраска родамина или эозина. В данном случае мы имеем дело с капиллярной хроматографией. В основе ее лежит использование капиллярно-поверхностных свойств пористых тел. Поверхность таких веществ, как волокна ткани или бумага, покрыта сетью капилляров различного размера. Как правило, эта поверхность имеет заряд определенного знака. Следовательно, адсорбция в капиллярах будет зависеть от заряда и от размера молекул, адсорбирующихся на поверхности данного тела.

В приведенном выше примере происходит следующее. Бумага в водном растворе заряжена отрицательно. Значит, к ее поверхности легче приблизиться положительно заряженной частице. Краситель метиленовый голубой как раз и представляет собой катион. Взаимодействие его с бумагой и адсорбция будут сильными и он остается в центре пятна. Родамин и эозин взаимодействуют с поверхностью бумаги слабее и поэтому вытесняются в периферийную зону. Различие в сорбируемости и капиллярной активности вызывает размещение красителей на бумаге в виде концентрических зон.

Для выполнения более сложных анализов и разделения многокомпонентных смесей обычная фильтровальная бумага малопригодна. Она слишком тонка и недостаточно рыхлая. Капилляры в ней малы и в них не могут проникать крупные молекулы. Для разделения нескольких веществ требуется специальная хроматографическая бумага. Исходные растворы в виде капель наносятся на некотором расстоянии от края бумажного листа на так называемой линии старта. Затем край листа помещают в кювету, содержащую подвижную фазу — специально подобранный рас-

творитель. Он смачивает бумагу и продвигается по ней, а вместе с ним и составляющие смесь вещества. Компоненты, сорбирующиеся хуже, продвигаются с растворителем быстрее. Через определенный промежуток времени бумагу высушивают и опрыскивают индикатором, чтобы проявились пятна компонентов.

Для того чтобы определить где какое вещество, параллельно проводят опыт с раствором, содержащим известные соединения. Затем сравнивают положения пятен — эталонов и компонентов смеси. Можно применять и другой способ: измерять долю расстояния, пройденного пятном от длины пути растворителя. При этом только надо заранее знать, какова эта доля для того или иного вещества. Так, например, устанавливают наличие какой-либо аминокислоты в смеси. В таком случае проявителем служит нингидрин.

Кроме бумаги и оксида алюминия, в качестве сорбентов может использоваться целый ряд веществ органической и неорганической природы: крахмал, сахароза, синтетические смолы, силикагель ( $\text{SiO}_2$ ), пермутит, оксиды магния, цинка и др. Наиболее часто используются силикагель и синтетические смолы. Последние называются ионитами, так как в их состав включаются группы, способные обменивать свои ионы на те, которые содержатся в исследуемом растворе. Разновидность хроматографии, использующей такие смолы, носит название ионообменной. Надо заметить, что для нее, как и для большинства других современных видов хроматографии, вовсе не обязательно, чтобы ионы и другие компоненты смеси давали окрашенные соединения.

Лишь в наиболее старом варианте хроматографического анализа — жидкостно-адсорбционном, к которому относятся и эксперименты М. С. Цвета, требовалось, чтобы разделяемые компоненты имели каждый свой цвет или давали соединения разного цвета с одним и тем же веществом. Сейчас это требование отпало. Выходящие из хроматографической колонки вещества идентифицируются не по цвету, а по другим признакам: теплопроводности, максимумам в спектрах ультрафиолетового или инфракрасного поглощения, молекулярным и ионным массам, радиоактивности и целому ряду других индивидуальных особенностей.

Создатель хроматографии использовал твердый адсорбент и движущуюся жидкость. По мере изучения явления

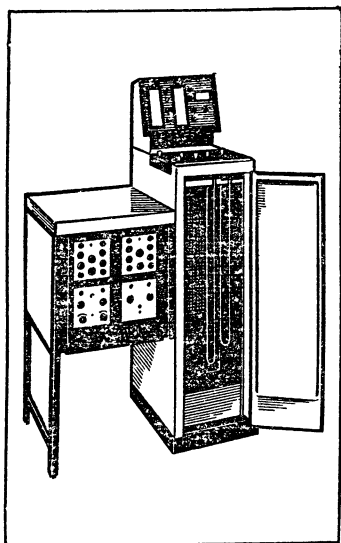


Рис. 47. Современный газожид-  
костный хроматограф.

хроматографии оказалось, что более удобным является замена движущейся жидкости потоком инертного газа. а твердого адсорбента — пористым носителем, поверхность которого пропитана жидкостью. Так возникла одна из основных видов хроматографии — газо-жидкостная (рис. 47).

Образец вводят в нагретую систему, откуда вещества в виде паров выносятся инертным газом (азотом, гелием или аргоном) и проходят через жидкость, адсорбированную на носителе. Происходит распределение частиц между различными участками носителя. После того как вся смесь веществ распределилась на носителе в соответствии со своими способностями связываться с поверхностью, газ (азот, гелий и т. п.), который все это время продолжал поступать сквозь систему, начинает вымывать компоненты. При постоянных условиях опыта (скорость потока, давление, температура) время от момента введения образца до момента выхода из колонки характерно для каждого соединения. Обычно момент выхода фиксируется по разнице теплопроводности чистого газа и газа, содержащего пары веществ. За счет различия в теплопроводности создается разность температур и соответственно разность электрических сопротивлений проволочек, помещенных в газ. Это фиксируется на бумажной ленте, где на графике появляется пик, площадь которого служит мерой количества вышедшего из хроматографа соединения. Таким образом узнают, какие вещества и в каком количестве содержатся во взятой реакционной пробе.

Широко поставленные эксперименты привели к созданию нескольких разновидностей газо-жидкостной хроматографии. Наиболее простая — фронтальная, которой разделяются вещества, резко отличающиеся по взаимодействию

с адсорбентом. Через колонку непрерывно подается анализируемая смесь. Из колонки выходят компоненты, начиная с наименее сорбируемого. Чаще всего поток газ-носителя подается непрерывно, а разделяемая смесь — периодически. В результате различной сорбируемости компоненты выносятся в различные промежутки времени.

В вытеснительном варианте смесь переносится газом-носителем, а затем пропускают газ, который сорбируется лучше любого компонента и как поршень вытесняет компоненты из колонки. Иногда одновременно с газом-вытеснителем применяют воздействие нагрева. Такая разновидность метода получила название хромотермографии. Всего же к настоящему времени насчитывается несколько десятков вариантов хроматографического анализа от наиболее старых и простых — адсорбционного и бумажного до ионообменного, окислительно-восстановительного и хромотермографии. Выбор того или иного способа зависит от целей, которые ставят перед собой исследователи.

Метод позволяет не только разделять сложные смеси по-разному окрашенных веществ. При помощи хроматографии очищают продукты реакции и выделяют ценные компоненты. Контролируют производство и определяют присутствие тех или иных компонентов в реакционной смеси. Проводят быстрый и точный экспресс-анализ. Например, при разделении радиоактивных изотопов и обнаружении новых элементов хроматография является необходимой. Без нее невозможно тщательно отделить и очистить редкоземельные элементы, так как по своим обычным химическим свойствам они одинаковы. Используется хроматография для выделения таких индивидуальных соединений, как витамины, гормоны, антибиотики и другие лекарственные препараты. Она позволяет концентрировать вещества из сильно разбавленных растворов. С ее помощью в Японии предприняты попытки добывать уран и золото из морской воды.

Очень широко используется хроматография в аналитических целях: при определении идентичности веществ; контроле синтеза и качества органических красителей и других соединений; исследовании молекулярной структуры путем установления связи между сорбируемостью строением данного соединения.

Хроматография уже далеко переросла рамки своего буквального названия. Начавшая свое существование как

цветопись, она стала одним из тех универсальных орудий в руках исследователей, которые позволяют ставить и решать все более сложные, тонкие и многообразные задачи.

Это обусловлено многообразием хроматографических методов. Они различаются: во-первых, по той среде, в которой происходит разделение (различают газовую, газожидкостную и жидкостную хроматографию); во-вторых, по механизмам разделения (молекулярная или адсорбционная, ионообменная, осадочная и распределительная хроматография); в-третьих, по форме проведения процесса (колоночная, капиллярная, бумажная и тонкослойная хроматография).

Хроматография позволила разрешить задачи, которые иным методом решить было бы практически невозможно. Например, в течение более сотни лет химики бились над загадкой фосфорных кислот. Какие кислоты и в какой последовательности получаются из фосфорного ангидрида при его гидратации? Лишь в 40-х годах текущего столетия советскими исследователями были разработаны теоретические предпосылки и проведено их экспериментальное подтверждение. Причем неоценимую помощь им оказала хроматография.

Присутствие кислот, содержащих от 5 до 12 атомов фосфора в молекуле, и последовательность их образования при гидратации фосфорного ангидрида были установлены при помощи довольно простого метода бумажной хроматографии. Причем была применена двумерная хроматография.

Сначала была получена первичная хроматограмма способом, описанным на стр. 146. Для ее получения в качестве исходных были взяты растворы, содержащие смесь фосфорных кислот, отобранную в различные моменты времени реакции гидратации фосфорного ангидрида. Был применен щелочной растворитель.

Затем (еще до обработки индикатором) применили разделение в направлении перпендикулярном первоначальному с использованием кислотного проявителя. После этого бумажный лист обработали индикатором. Перед исследователями предстала следующая картина. Пятна, соответствующие каждой из полифосфорных кислот, распределились практически по всей поверхности бумажного листа. Причем каждой кислоте соответствовало свое пятно.

Быстрота и точность хроматографического метода позволяют определять и идентифицировать вещество даже в том случае, когда оно присутствует в количестве нескольких атомов, например, при обнаружении новых элементов. Смесь, содержащую изотопы открываемого элемента, пропускают через ионообменную колонку, и новый элемент фиксируется по радиоактивному излучению. Каждый элемент в хроматографической колонне занимает определенную зону, и вымываются элементы из колонки последовательно. Появление того или иного сопровождается строго определенным типом излучения. Сопоставление времени и последовательности выхода из хроматографической колонки и характер излучения позволяют однозначно решать вопрос о наличии нового элемента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

### Хемилюминесцентные индикаторы

**Техника выполнения опыта.** В большую плоскодонную колбу емкостью 0,3 л поместите 0,2 л воды, 1 мл 10-процентного гексацианоферрата калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 1 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Сюда же добавьте 2 мл 30-процентного раствора пероксида водорода и 2—3 мг твердого индикатора люминала (или люцигенина). Выключите освещение и в темноте прилейте 2 мл 30-процентного раствора щелочи — появляется интенсивное зеленое свечение.

**Пояснение к опыту.** В хемилюминесцентных индикаторах под действием химической реакции происходит возбуждение молекул продукта реакции, в результате этого излучается свет. Хемилюминесценция индикаторов возникает лишь при определенном значении рН. Большинство хемилюминесцентных индикаторов (люминал, люцигенин) способно переходить в возбужденное состояние только в анионной форме, т. е. в щелочной среде. В кислой среде, даже в присутствии катализатора, свечения нет.

В зависимости от рН и растворителя люминал может находиться в растворе в различных формах. При  $pH \approx 8$  в присутствии катализатора гексацианоферрата (III) калия наблюдается интенсивное зеленое свечение ( $\lambda_{\text{макс.}} = 460 \text{ нм}$ ).



## **Синие розы, красные васильки и разноцветные гортензии**

**Техника выполнения опыта.** Необходим цилиндр или банка с крышкой. 1) На дно налейте раствор нашатырного спирта (раствор аммиака). Укрепите цветок красной розы на крышке, внесите его в сосуд. Наблюдайте изменение окраски через несколько минут. 2) В воде растворите 2—3 таблетки витамина С (аскорбиновая кислота) и налейте в сосуд. Опустите в сосуд васильки. Постепенно окраска цветков меняется. 3) Цветы гортензии можно по желанию превратить в пурпурные, фиолетовые или голубые, если поливать эти растения слабыми растворами соответственно лимонной (аскорбиновой) кислоты, алюмокалиевых квасцов или известкового молока.

**Пояснение к опыту.** Природные красители класса антрацианов представляют собой сложные неустойчивые гетероциклические системы. Они очень чувствительны к кислотности среды. В кислой среде они красные, в щелочной — синие или голубые, а в слабощелочной (алюмокалиевые квасцы) — становятся фиолетовыми. Вспомните изменение окраски лакмусовой бумажки.

### **Поведение красителя в растворе. Окрашивание**

**Техника выполнения опыта.** Краситель фуксин растворите в воде. Образуется раствор красного цвета. Прилейте к нему по каплям гидроксид аммония до обесцвечивания. Белую шерстяную ткань опустите в раствор и медленно нагревайте. Следите за изменением цвета волокна шерсти в бесцветном растворе.

**Пояснение к опыту.** Под действием аммиака фуксин превращается в свою бесцветную форму (лейкооснование). Шерсть является амфотерным электролитом, содержащим и кислотные ( $-\text{COOH}$ ) и основные ( $-\text{NH}_2$ ) группы. В слабощелочной аммиачной среде шерсть проявляет кислотные свойства и прямо на волокне фуксин из бесцветного основания переходит в свою обычную форму, обладающую ярко-красным цветом.

Технология крашения некоторыми красителями (например, кубовыми) основана именно на принципе, иллюстрированном проведенным выше опытом: изменение цвета и состояния красителя от кислотности среды и температуры.

## Адсорбция

**Техника выполнения опыта.** Слабый раствор фуксина налейте на дно стакана. Растолчите таблетку карболена (активированный уголь) и внесите в тот же стакан. Перемешайте содержимое и через 5 мин отфильтруйте. Окраска раствора исчезла.

**Пояснение к опыту.** Фуксин довольно прочно связывается с поверхностью угля и извлекается из раствора. Если раствор фуксина взять концентрированный, то угля потребуется больше.

## Хроматографическое разделение красителей

**Техника выполнения опыта.** Приготовьте смесь красителей: № 1 — метиленовый голубой — эозин; № 2 — метиленовый голубой — метиленовый оранжевый. Для этого смешайте по 2 мл слабых растворов красителей. В две пробирки насыпьте по 2—3 см<sup>3</sup> чистого промытого песка.

Смесь № 1 влейте в одну пробирку, смесь № 2 — во вторую. Перемешайте (можно встряхиванием) и дайте отстояться. Запишите наблюдения. Отметьте, как распределились красители между твердым адсорбентом и жидкой фазой.

**Пояснение к опыту.** Происходит распределение красителей между отрицательно заряженным оксидом кремния (II) и водой. Метиленовый голубой является катионом и поэтому сильнее адсорбируется на оксиде кремния.

Для опытов лучше брать речной песок. Смесь метиленового голубого и эозина должна иметь фиолетовый цвет, а метиленового голубого и метиленового оранжевого — зеленый.

## Цвет вещества в истинном и коллоидном состояниях

**Техника выполнения опыта.** Приготовьте два цилиндра по 500 мл. В один влейте холодную воду, а в другой — кипяток. В каждый из них добавьте по 5 мл концентрированного раствора хлорида железа (III). Наблюдайте образование окрашенных растворов и сравните разницу в цвете в обоих цилиндрах.

**Пояснение к опыту.** В цилиндре с холодной водой образуется ионный или истинный раствор хлорида железа. Окраска его определяется цветом аквакомплекса иона  $\text{Fe}^{3+}$  и является коричневато-желтой. В горячей воде происходит гидролиз, в результате которого появляются коллоидные частицы, имеющие сложное строение и придающие раствору красно-малиновый цвет благодаря рассеянию красных лучей.

**Техника выполнения опыта.** В три высоких цилиндра (стаканчика) емкостью 25 мл налейте: в один — спиртовой раствор серы, в другой — дистиллированной воды, в третий — дистиллированной воды и 0,5 мл спиртового раствора серы. При обычном освещении содержимое стаканчиков практически ничем не различается. Для определения цвета серы в коллоидном состоянии используйте прибор, описанный на странице 20 этой книги. Ставьте поочередно стаканчики на пути луча, выходящего из прибора. В третьем стаканчике, где содержится водно-спиртовой раствор серы, наблюдается «конус Тиндала». В отраженном свете он имеет явно выраженную опалесценцию голубоватого цвета. В проходящем же свете (когда луч света идет прямо на наблюдателя) золь серы имеет желтоватый цвет.

**Пояснение к опыту.** В 96-процентном этиловом спирте сера находится в виде истинного молекулярного раствора. При смене растворителя сера переходит в коллоидное состояние. Через такой раствор беспрепятственно проходят длинноволновые лучи, поэтому раствор в проходящем свете кажется желтым. Коротковолновые лучи отражаются коллоидными частицами серы, в результате чего появляется голубоватая опалесценция.

## «АЛГЕБРА И ГАРМОНИЯ» ЦВЕТА

(Послесловие)

**В**от и закончилось путешествие в мир химии и цвета. Конечно, нам не удалось заглянуть во все уголки этого многообразного разноцветного мира. Да и цель была поставлена иная — не экскурсия, а углубленное изучение. Последнее слово в науке о цвете еще не сказано, и, вероятно, это произойдет не скоро. Может быть, вам, юным читателям, вступающим в большой мир науки и техники, предстоит прокладывать путь к познанию тех законов, управляющих цветом, которые еще не открыты.

Но основное уже известно. Мы могли бы сейчас ответить сэру Уолтеру Ралею, почему кровь красная, а трава зеленая. Этих тайн не существует больше. Цвет определяется состоянием электронов в молекуле соединения. Любое проявление цветности весьма точно и гармонично укладывается в представления квантовой механической теории: фотоны, «падающие» в потоке света, взаимодействуют с электронами в молекуле, возбуждают их и вызывают цвет. В простом веществе для появления цвета важно состояние электронов отдельных атомов. В кристаллах — пространственное расположение, химическая связь и изменяющееся при этом положение энергетических электронных уровней. В соединениях неорганических главную роль играет поляризация ионов, приводящая к ионному распределению электронной плотности по сравнению с состоянием электронной оболочки отдельных атомов. В органических молекулах основное значение имеет система химических связей, создающая ансамбль электронов, в котором роль первой скрипки отводится  $\pi$ -электронам.

Недавно обнаружилось, что молекулярные структуры

нашего организма, ответственные за восприятие запаха, весьма сходны с теми, что воспринимают световое и цветное раздражения. И те и другие являются чрезвычайно чувствительными акцепторами к изменениям состояния электронов. Дело здесь в одном и том же — в небольшом изменении энергетического состояния электронных уровней и способности молекул эти уровни различать и фиксировать. На основе такого сходства можно образно сказать, что мы «нюхаем молекулы» и «нюхаем свет» или «видим молекулы» носом и «нюхаем свет» глазами. На молекулярном и электронном уровне привычное сочетание слов утрачивает свой смысл. В этом плане открывается необозримое поле деятельности для пытливого и настойчивого ума исследователей. Однако возникновение цвета зависит не только от внутренней электронной структуры, но и от множества внешних факторов. Именно это позволяет считать, что имеется беспредельный простор для исследований и фантазии ученых и художников, архитекторов и представителей множества других специальностей, чья деятельность, труд и творчество связаны с цветом.

Поэты, философы, художники и ученые на заре цивилизации пытались постигнуть разумом загадку света и цвета. Вспомните легенды, в которых боги разъезжали в колесницах по небу, распоряжаясь огнем и светом по своему усмотрению. Древнегреческие философы имели уже несколько теорий о природе света. Согласно одной из них свет представляет собой нечто, истекающее из наших глаз. Предполагалось, что мы видим вещи и их цвет, направляя на них поток света из наших глаз. В этой теории угадывается рациональное зерно — свет и цвет связываются воедино. Впоследствии изучение света стало считаться привилегией физики, тогда как существом цвета интересовались в основном химики. И если долгое время считалось, что «свет — самое темное пятно в физике», то можно утверждать, что цвет — одно из самых плохо изученных мест в химии.

Трудами таких великих ученых, как И. Ньютон и А. Эйнштейн, была вскрыта природа света. Работами многих поколений химиков установлена связь структуры вещества с наличием у него окраски. Однако и сейчас в вопросе о свете и цвете остается еще много неясного, требующего исследования. Каждый шаг в познании явлений света и цвета связан с борьбой идей и столкновением воззрений.

В этой связи можно вспомнить, например, о споре двух гениев поэзии и науки — Вольфганга Гёте и Исаака Ньютона. Конечно, этот спор они не могли вести лично. И. Ньютон сделал открытие спектра в XVII в., а В. Гёте бросил вызов теории света Ньютона в XIX столетии. Может показаться, что дело обстоит довольно плохо, если после столетий работы и исследований и сегодня приходится иметь дело с несколькими порой противоречащими друг другу теориями, объясняющими явление света и цвета. К тому же ученые то и дело меняют свои взгляды. Разве это не признак слабости науки? Однако в таком случае позволительно будет задать встречный вопрос: каков был бы уровень сегодняшней науки и техники, если бы ученые оказались неспособны менять свои взгляды? Ведь именно в этом состоит диалектика развития.

Автор надеется, что читатель понял из этой книги, что для объяснения явления цвета необходимо несколько теорий. Это является не признаком слабости науки, а скорее призывом к действию. Мир цвета познаваем, и с каждым открытием перед человеком все полнее раскрывается гармония этого мира.

«Чем больше смотришь на этот мир, тем больше убеждаешься в том, что цвет был создан для красоты. И красота эта — не удовлетворение прихоти человека, а необходимость для него». Этими словами французского автора Ивле Гранта, взятыми из книги «Цвет в жизни», и хотелось бы завершить рассказ.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### О РОЗОВОМ КОНЕ, ГОЛУБОЙ КРОВИ И КРАСНОЙ ЗЕЛЕНИ

(3)

#### РАДУГА ВИДИМАЯ И НЕВИДИМАЯ

Палитра древних художников (7) Спектр солнечного луча (9) Невидимые концы видимой радуги (13) Избирательное поглощение света (15)

*Экспериментальные иллюстрации* Эффект Пуркинье (18) Субстративное смешение цветов (19) Эффект Тиндаля (20)

#### ЭЛЕКТРОН ОТВЕЧАЕТ НА ЦВЕТ

Свет — волна и частица одновременно (22) Ядерная модель атома (25) Корпускулярно-волновые свойства частиц (30) Квантовые числа (35) Электронные орбитали в атоме (38) Электроны запасаются энергией (40)

*Экспериментальные иллюстрации* Влияние строения иона металла на окраску комплексов (43) Сравнение интенсивности окраски комплексных соединений меди (44) Фотохимическое восстановление тиопина (45) Изменение окраски иода в различных растворах (45)

#### СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ЦВЕТ

Спектры поглощения и цвет неорганических веществ (48) Особенности твердого состояния неорганических красителей (51) Цвет металлов (59) Атомы те же — окраска разная (62) Молекулы бесцветны, а вещество окрашено (65) Цвет полярных молекул (67) Связь цвета вещества с положением элементов в периодической системе (69) Разноцветные ионы одного металла (71) Среда воздействует на цвет (75) Основы структурной теории цветности органических молекул (78) Механизм возникновения цвета вещества (82) Как управлять цветом органических веществ (87) Пространственная структура молекул (91) Состояние красителя в растворе (94)

*Экспериментальные иллюстрации* Спектральный анализ (98) Влияние кислотности среды на цвет (98) Гамма цветов одного красителя (98) Влияние температуры на цвет (99) Чернила из «дуба» и комплексы ализарина (99)

#### ЦВЕТ СЛУЖИТ ЛЮДЯМ

«Почему кровь красная, а трава зеленая...» (100) Гармония цвета (102) Фианиты (104) Свет и тени (106) Краски красят (110) Светящиеся краски (114) Загадки алых полимеров (115) Красители-полимеры (118) Фотоэффект в тонких пленках красителей (120) Людей спасают антидоты (121) Фотогальванический элемент на основе красителей (128) Фотохимическое окисление-восстановление (130) Пигменты — защитники металла (131) Термочувствительные составы (133) Спектральный анализ (137) Хроматография (141)

*Экспериментальные иллюстрации* Хемилюминесцентные индикаторы (151) Синие розы, красные васильки и разноцветные гортензии (152) Адсорбция (153) Хроматографическое разделение красителей (153) Цвет вещества в истинном и коллоидном состояниях (153)

#### «АЛГЕБРА И ГАРМОНИЯ» ЦВЕТА

(Послесловие) (155)



ИБ № 997

*ГЕРМАН НИКОЛАЕВИЧ ФАДЕЕВ*

## **ХИМИЯ И ЦВЕТ**

---

Редактор *О. П. Федорович*

Художник *Б. Ю. Лисенков*

Художественный редактор *Т. А. Алябьева*

Технические редакторы *К. К. Колпакова,*  
*З. М. Кузьмина*

Корректор *Р. Б. Штутман*



Сдано в набор 17/XI 1976 г.

Подписано к печати 7/VI 1977 г.

Формат 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага типографская № 1.

Печ. л. 5,0+вкл. 0,25. Усл. л. 8,40. 0,42.

Уч.-изд. л. 8,22+вкл. 0,5. Тираж 100 тыс. экз. А03252.



Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство «Просвещение»

Государственного комитета Совета Министров  
РСФСР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.

Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Полиграфкомбинат им. Я. Коласа  
Государственного комитета Совета Министров  
БССР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.

Минск, ул. Красная, 23. Заказ № 3749.

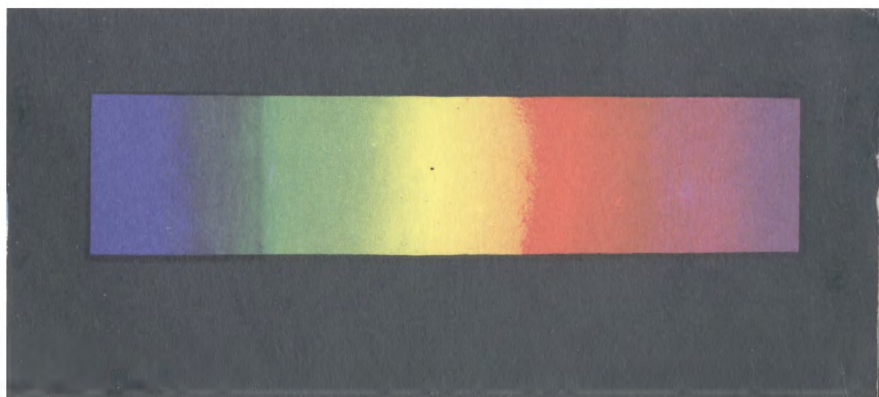
Цена 31 коп.

31 коп.





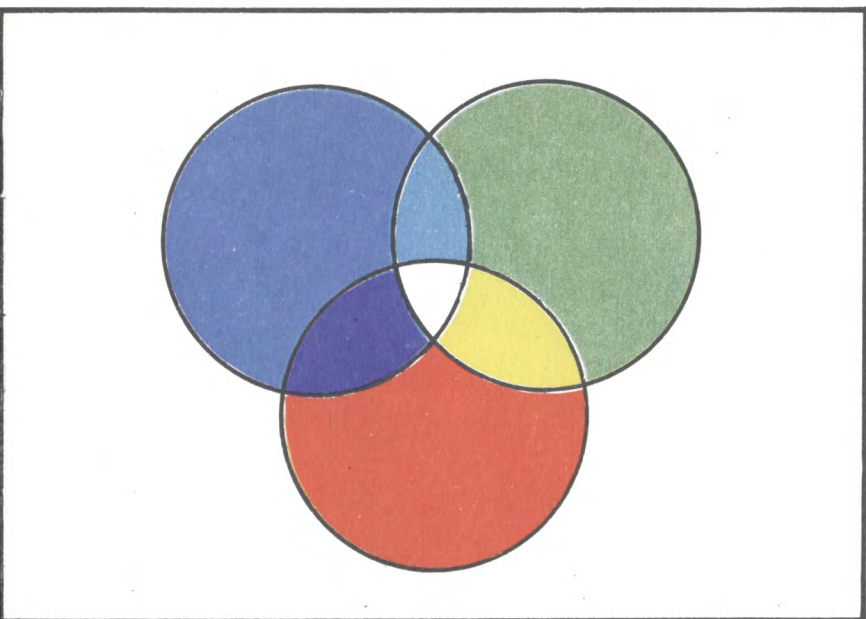
*Рис. I.* Белый свет представляет собой совокупность лучей разного цвета.



*Рис. II.* Непрерывный спектр солнечного света.



*Рис. III. Иллюстрация эффекта Пуркинье.*



*Рис. IV. Аддитивное смешение цветов.*



*Рис. V. Взаимодополнительные цвета.*



*Рис. VI. Цветовой круг.*

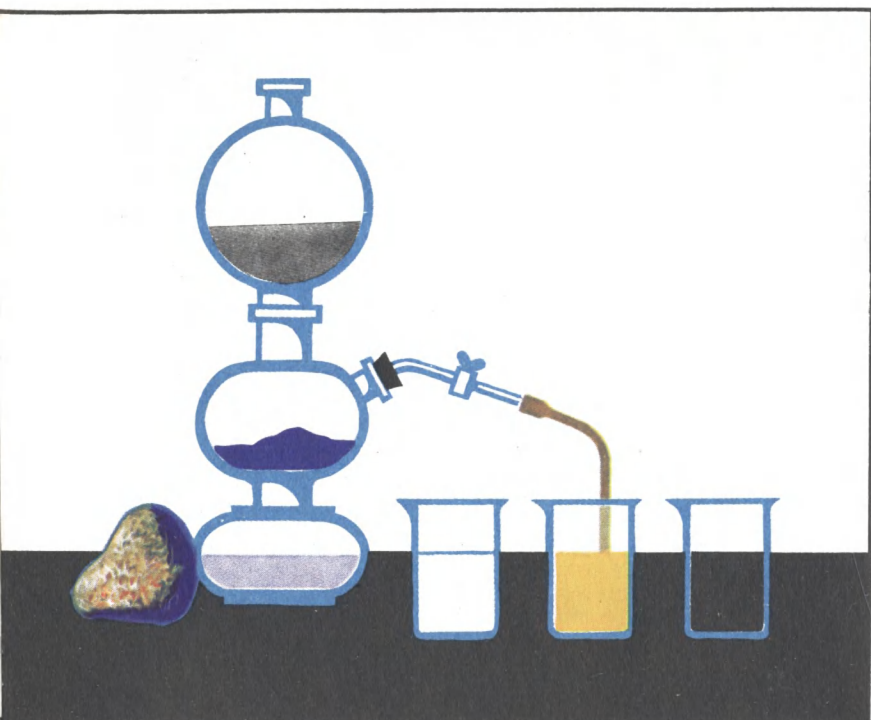


Рис. VII. Разница в окраске сульфидов мышьяка (камень), цинка (белый), кадмия (желтый) и свинца (черный).

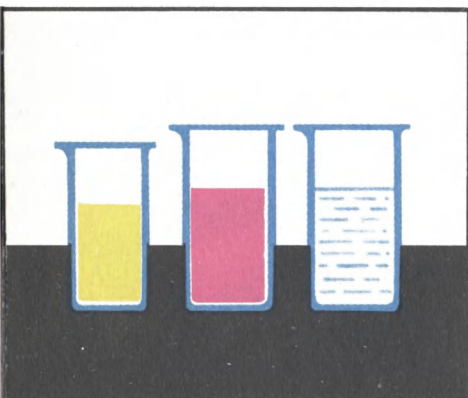


Рис. VIII. Образование красного осадка соли из бесцветных ионов серебра и желтых ионов хромата.

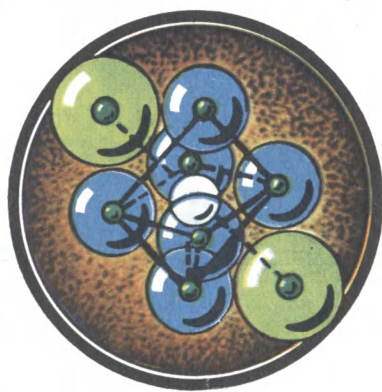


Рис. IX. Модель размещения молекул воды вокруг иона металла в хлориде двухвалентного металла (по К. П. Мищенко и Г. М. Полторацкому).





*Рис. X. Сталактиты.*

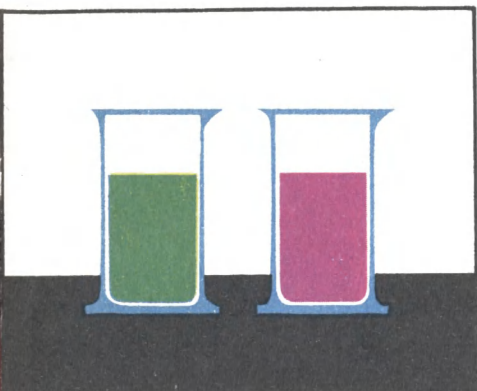


Рис. XI. Цвет раствора соединений марганца меняется от темно-зеленого до красно-фиолетового при превращении манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$  в перманганат  $\text{MnO}_4^-$

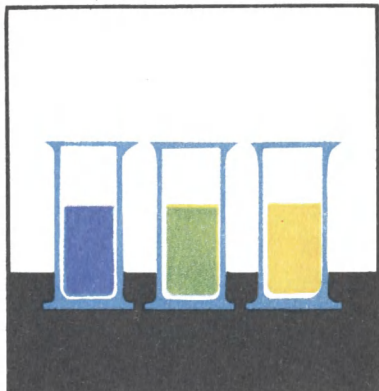


Рис. XII. Окраска индиго-кармина при различных pH.

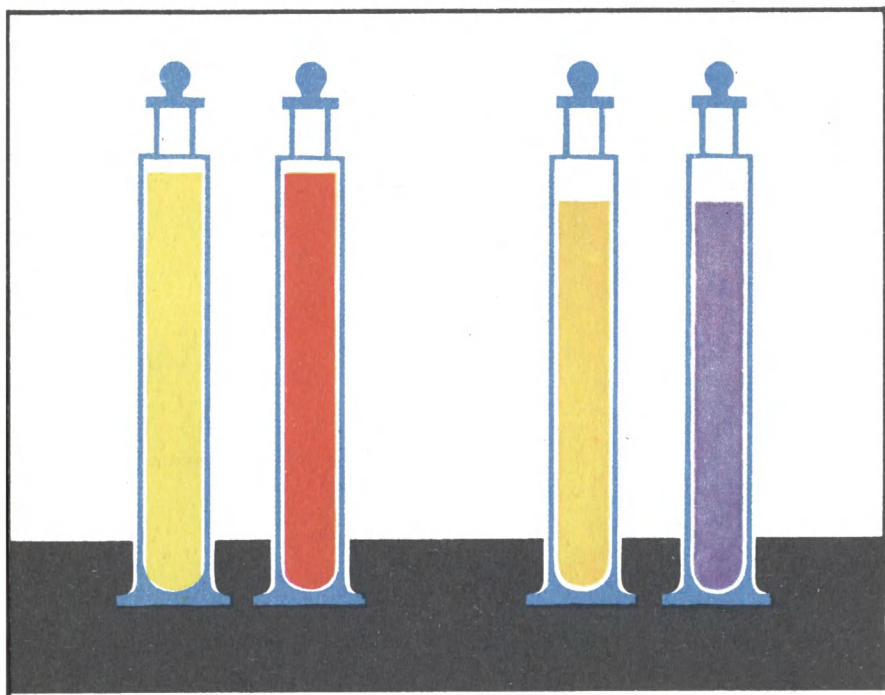
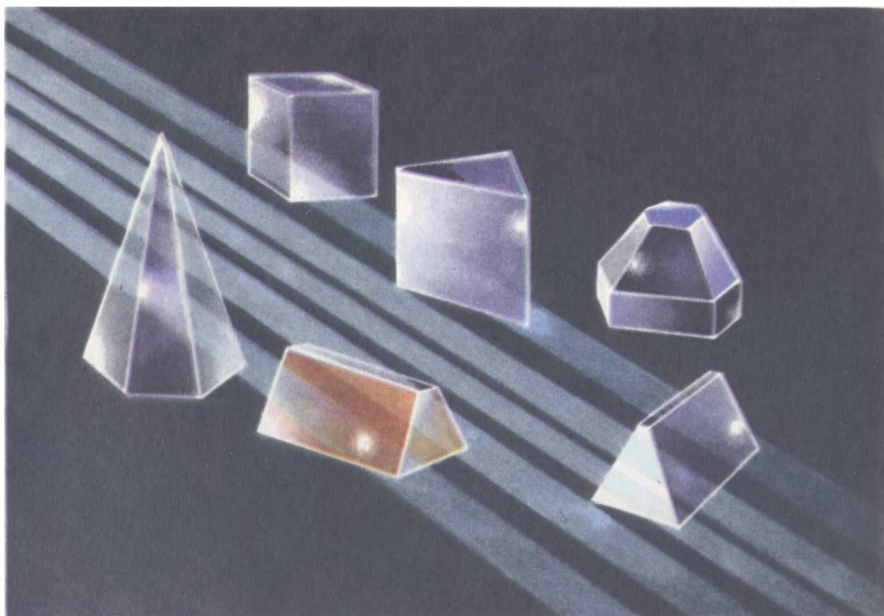
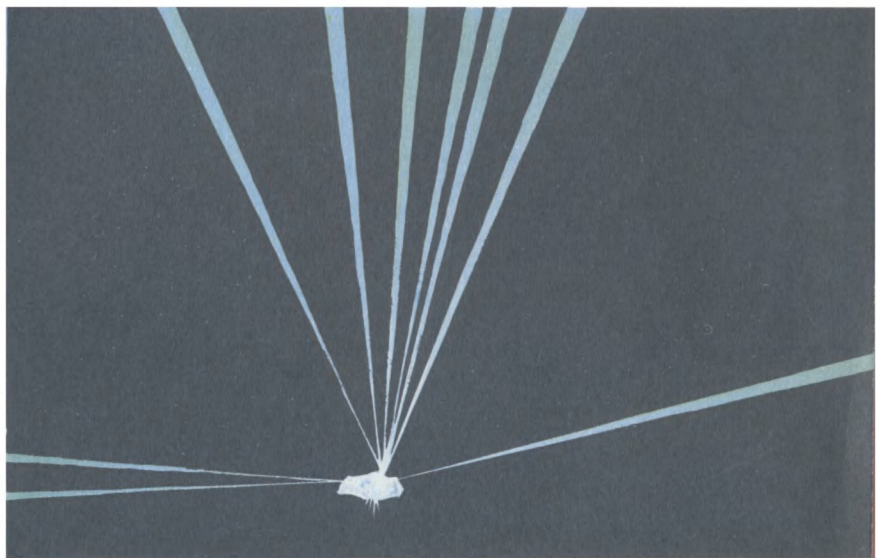


Рис. XIII. Изменение цвета красителей-индикаторов метилового красного (переход от красного к желтому в интервале pH 4,2—6,4) и ализаринового желтого (переход от оранжевого к фиолетовому в интервале pH 10,0—12,0).

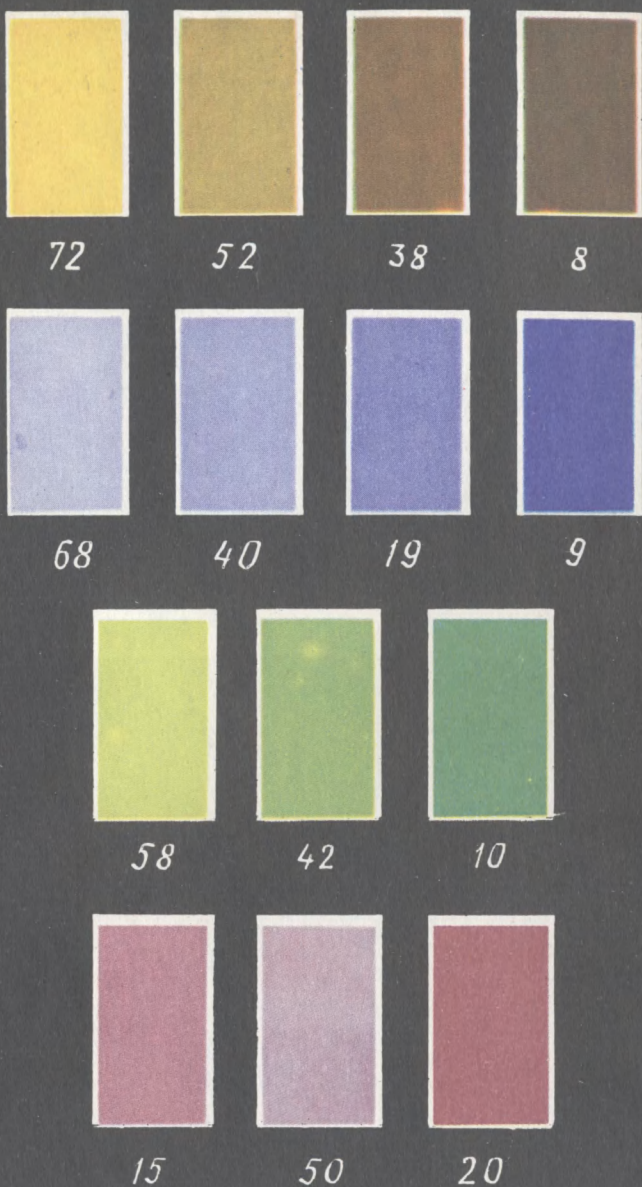




*Рис. XIV.* Кристаллы-фианиты.



*Рис. XV.* Лучи, испускаемые кристаллом квантового генератора-лазера.



*Рис. XVI. Различные оттенки одного цвета.*