

## ЕКСПЕРИМЕНТИ ЗА ФЕНОМЕНИ ШТО СЕ ВО ВРСКА СО ГОЛЕМИНАТА НА ЧЕСТИЧКИТЕ

### PARTICLE SIZE PHENOMENA EXPERIMENTS

Методија Најдоски и Владимир М. Петрушевски

*Институтот за хемија, Природно-математички факултет, Универзитетот “Св. Кирил и Методиј”,  
 Архимедова 5, п. фах 162, МК–91001 Скопје, Република Македонија*

Лесно може да се покаже дека доколку шипка цинк се потопи неколку минути во раствор од бакар (II)сулфат, таа брзо се прекрива со црна скрама (или дури и прав, ако растворот е концентриран). Во согласност со елементарните познавања на хемиската реактивност, црната супстанца треба да се идентифицира како бакар. Зошто, тогаш, бојата е црна?

При добро познатата реакција меѓу цинк и хлороводородна киселина честопати може да се забележи формирање на црн прав („поцрнување на цинкот“). Што претставува, од хемиска гледна точка, црната супстанца?

**Клучни зборови:** хемиски експерименти; демонстрации; феномени во врска со големината на честичките; расејување на светлина

It can be easily shown that if a zinc rod is immersed for several minutes in  $\text{CuSO}_4$  solution it is readily covered with a black layer (or even powder, if the solution is concentrated). According to some elementary knowledge of chemical reactivity, the black substance should be identified as copper. So, why is it black?

During the well-known reaction between zinc and hydrochloric acid, a formation of black powder (“zinc blacking”) may be noticed very often. What is the chemical nature of that black substance?

**Key words:** chemistry experiments; chemical demonstrations; particle size phenomena; light scattering

### УВОД

Последниве неколку години бевме ангажирани со изведување на демонстрациони експерименти во хемијата. На ваквите експерименти им е посветен поголем број книги [1–6] кои покриваат широко подрачје. Спомнати се стотици експерименти, опишани се исцрпни набљудувања, многу често проследени со подробни објасненија. Можно е да се изведе голем број од овие експерименти и на тој начин да се внесе поголема живост во предавањата.

Во контекст на горното, порано или подоцна, предавачот се соочува со феномени кои никогаш не биле задоволително објаснети, иако некакво објаснение морало да биде дадено за резултатите од експериментот. Во овој труд ќе бидат спомнати два до-

### INTRODUCTION

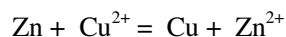
For several years, we have been engaged with lecture experiments in chemistry (i.e. chemical demonstrations). There are many books on this subject, covering a wide area of chemistry [1–6]. Hundreds of experiments are described and thorough observations followed with detailed explanations are often given. One may successfully perform a number of these experiments, making the lectures more vivid.

In the course of these activities, sooner or later, one inevitably comes across some phenomena that have never been satisfactorily explained, although the observations are such as to require an explication. Two related and well-known experi-

бро познати експеримента. Иако резултатите од експериментот се во целосна спротивност со очекувањата базирани на секојдневното искуство, колку што ни е познато, досега за нив не било понудено никакво објаснение. Воопшто не се сомневаме дека на голем број предавачи, секако, *им биле јасни* причините што доведуваат до овие феномени. Се работи за тоа дека, кога се изведуваат демонстрациони експерименти за студенти или средношколци, дури и тривијални работи треба да се објаснат. Аудиториумот, имено, го сочинуваат почетници, а не стручњаци способни самите да си про толкуваат сè што забележуваат.

### ОДБРАНИ ЕКСПЕРИМЕНТИ

(I) Веројатно, барем еднаш, сте ја извеле реакцијата помеѓу цинк и бакар(II)сулфат, можеби како демонстрационен експеримент за прикажување на реактивноста на различни елементи. Како што се гледа од равенката:



цинкот го истиснува бакарот, но наместо сјајна црвена супстанца се добива црна скрама (сл. 1a). Дали нешто не е во ред со теоријата? Или, пак, црната супстанца е сепак бакар, но во некоја непозната алотропска модификација?

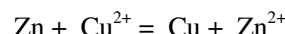
Одговорот на обете прашања е негативен. Сè е во ред со теоријата, а и црната супстанца е обичен бакар. Сепак, за да се убеди аудиториумот, добро е ова да се докаже на некој (по можност не многу комплициран) начин. Подолу ви предлагаме како да го сторите тоа.

Доколку на располагање имате преса (на пр. преса за приготвување таблети за спектроскопски испитувања), демонстрацијата може едноставно да се изведе. Пред сè, потребни се околу 0,5 g „црн бакар“ (сл. 1b), па пред да се почне со експериментот треба да се остави една прачка од цинк да стои во раствор од  $\text{CuSO}_4$  неколку часа. Прашокот се собира, се суши и на пресата се прави таблетка (одличен резултат се добива со  $\sim 10 \text{ t/cm}^2$ , т.е. околу 1 GPa). На големо изненадување на присутните, црниот прашок се претвора во сјаен бакарен диск (сл. 1c).

ments are mentioned in this paper. Although the observations are in complete disagreement with expectations based on common experience, to the best of our knowledge no explanation has ever been offered. We do not doubt that many lecturers must have *identified* the true cause of the phenomenon. However, when doing lecture experiments for students, one must bear in mind that even trivial things must to be explained. The reason is a simple one: the audience is far from being experts capable of explaining everything they observe.

### EXAMPLE EXPERIMENTS

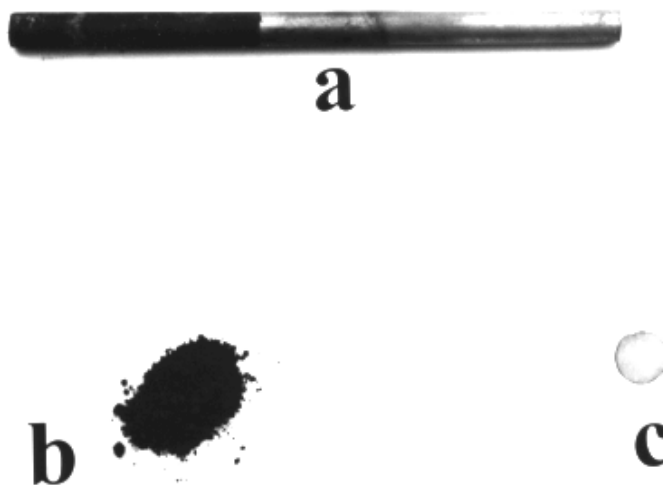
(I) We do believe that you have already performed (at least once) the reaction between zinc and copper sulphate, probably as a school (lecture) experiment to demonstrate and compare various elements reactivity. As shown by the reaction:



copper is substituted by zinc, but instead of a glossy red substance, a black one is obtained (Fig. 1a). Is there anything wrong with the theory? Or, perhaps, the black substance is copper but of some unknown form/allotropic modification?

The answer to both questions is negative. Everything is fine with the theory, and the black substance is an ordinary copper. But to convince the class, it may be a good idea that you prove this in some way, preferably not very involved. We propose the method outlined below.

If you have a press available (typically one that IR spectroscopists use), this could be done fairly easy. First of all, you need at least 0.5 g of the “black copper” (Fig. 1b), so prior to the demonstration you should leave another zinc rod in a  $\text{CuSO}_4$  solution for several hours. Collect the powder, dry it and make a pellet using the press (about  $10 \text{ t per cm}^2$ , that is about 1 GPa, gives excellent results). The black powder turns into shiny copper disk, to the great astonishment of the students (Fig. 1c).



**Сл. 1.** (а) Прачка цинк, потопена во воден раствор од  $\text{CuSO}_4$  (левиот крај) и од  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (десниот крај); (б) прашок од “црн бакар”; (с) сјаен диск (таблетка) добиен со пресување на “црниот бакар”

**Fig. 1.** (a) Zinc rod immersed in aqueous solution of  $\text{CuSO}_4$  (left part), i.e.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (right part); (b) “black copper” powder; (c) shiny disk (pellet) obtained by pressing “black copper”

Доколку немате преса на располагање, можете да постапите вака: црниот прашок се пакува во метална фолија (на пр. од алуминиум), се става на метална плоча и силно се удира со тежок чекан. Ударот (кој, всушност, доведува до слепување на честичките) е проследен со спектакуларна промена на бојата.

По ова може да се даде целосно објаснение. Црната супстанца (фино спрашен бакар) се состои од извонредно мали честички, што ја расејуваат светлината многу ефикасно. Како резултат на ваквото расејување до окоото практично не се рефлектира ништо од светлината што паѓа на прашокот – затоа супстанцата е црна. Големината на честичките бакар (или на микроскопските монокристали од бакар) зависи од брзината на реакцијата, а таа е доста голема во овој случај. Резултат на ова е создавање голем број кристални зародиши кои не можат да израснат позначително и доаѓа до ефикасно расејување на светлината.

Се разбира, можно е да се добие бакар врз шипка од цинк во вид на поголеми монокристали, како компактен слој со својата карактеристична црвена боја. Ваквиот експеримент истовремено може да послужи

If you do not have a press, you may do the following: pack the black powder in a metal foil (an aluminium one works fine). Then, put the package on a metal plate and give it a strong hit with a heavy hammer. The hit (which actually induces agglomeration of the particles), is followed by a spectacular colour change.

After this, a full explanation may be given. The black substance (fine powdered copper) consists of very small particles which scatter the light very efficiently. Due to this scattering, virtually no light is sent back to the eye – that is why the substance looks black. The size of copper particles (or, better, of the microscopic monocrystals) is a function of the reaction rate which is rather high in this case. As a result, large amount of crystal nuclei occur, the monocrystals do not grow considerably, and efficient scattering takes place.

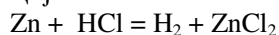
You may, indeed, obtain copper on a zinc rod in a form of larger monocrystals, as a compact polycrystalline layer with its characteristic red colour. This may serve, at the same time, as an alternative/additional demonstration of the true nature of the ‘black powder’. To accomplish this, a sub-

како алтернативна или додатна демонстрација со која се докажува вистинската природа на црниот прашок. За да се изведе ова, неопходно е значително да се намали брзината на реакцијата. Еден (веројатно наједноставен) начин да се направи ова е да се намали концентрацијата на бакар(II)сулфатот. Но, во многу разреден раствор бакарот за кусо време ќе се потроши и можно е да не се добие очекуваниот резултат.

Постои еден поелегантен начин да се реши проблемот, начин кој се базира на својствата на амонијачниот комплекс на бакарот –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ . Овој комплекс се одликува со голема стабилност. Тоа значи дека концентрацијата на  $\text{Cu}^{2+}$  јоните во растворот ќе биде ниска и ќе останува практично константна за време на реакцијата. Реакцијата сега ќе се одвива многу бавно (можат да бидат потребни дури неколку часа за да се формира бакарниот филм). Се предлага истата шипка од цинк да биде употребена во обата експеримента: едниот крај за експериментот со бакар(II)сулфат, а другиот за експериментот со  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  комплексот (сл. 1а). На крајот од часот (демонстрациониот експеримент), шипката од цинк им се покажува на студентите/учениците, заедно со претходно приготвениот црн прашок и направената таблета (диск).

**Подробности за експериментот.** Добри резултати се добиваат со воден раствор од  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , што може да се добие на следниов начин: концентриран воден раствор на амонијак (амониумхидроксид) се додава внимателно кон 10 ml раствор од  $\text{CuSO}_4$  (со концентрација околу 1 mol/l), до потполно избистрување. Добиениот комплекс се разредува со вода до вкупен волумен од 300 ml.

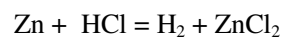
(2) Во принцип сличен е феноменот што се забележува при реакција на цинк и хлороводородна киселина. Обично цинкот се покрива со некаква црна супстанца. Од друга страна, реакцијата:



покажува дека продуктите на реакцијата се водород и цинкхлорид, кои, како што знаеме, немаат црна боја. Врз основа на она што беше кажано за претходниот експеримент, црната супстанца би можело да претставува агрегати на микроскопски честички од цинк. Проблемот е како успева цинкот да опстои

of the 'black powder'. To accomplish this, a substantial decrease of the reaction rate is necessary. One way to do this (perhaps the simplest one) is to decrease considerably the copper sulphate concentration. However, in a very diluted solution the copper will be depleted shortly, and the result of the experiment (if any) may not be the desired one. There is a more elegant way to solve the problem, based on the properties of the ammonia complex of copper(II). The solution contains the complex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  which is very stable. In other words, the concentration of the  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the solution will be low and practically constant during the reaction. The reaction will now be very slow (several hours may be needed for the copper film formation). We suggest the same zinc rod be used for the two experiments: use one end for the experiment with copper sulphate and the other one for the experiment with ammonia complex (Fig. 1a). By the end of the lesson (the lecture demonstration), the zinc rod should be shown to the students with the previously prepared black powder and the pellet obtained.

(2) In principle, a similar phenomenon occurs during the reaction between zinc and hydrochloric acid. Usually the zinc is covered with some black substance. The reaction:

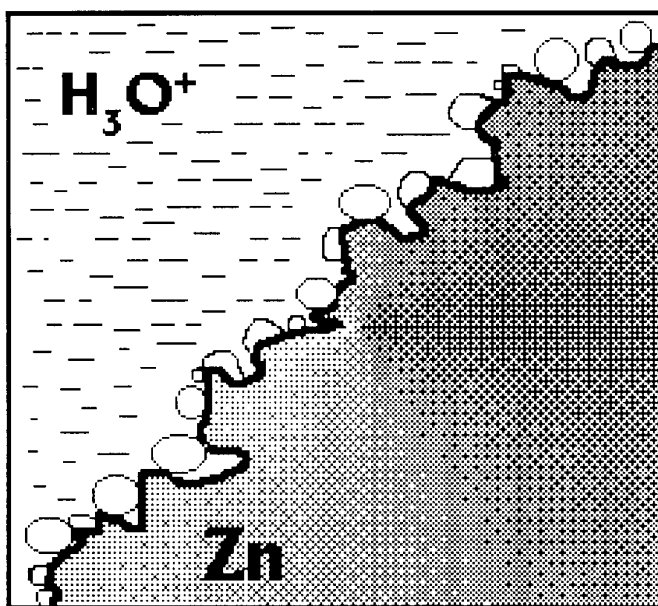


however, shows that the products are hydrogen and zinc chloride and we know they are not black. According to the discussion and explanations given in the first experiment, the black substance could be an aggregate of microscopic particles of zinc. But, if the substance is zinc, how could it survive in hydrochloric acid for quite a time? The zinc particles "mean-life" in an acid like HCl should be extremely short. Correct? Just imagine the reaction between HCl and Zn powder. Or perform it. It is a very vigorous one. Then, how do Zn particles exist that long in hydrochloric acid?

Our explanation is that the contact between the acid and zinc is severally restricted. As de-

во хлороводородна киселина толку долго време? Времето на живот за честичките цинк во HCl средина би требало да биде екстремно кусо, нели? Претставете си ја реакцијата помеѓу HCl и цинк во прав, или, уште подобро, изведете ја. Таа се одвива многу бурно. Како тогаш цинкот успева “да преживее”?

picted in Fig. 2, zinc particles are surrounded by hydrogen micro-bubbles and only a minor part of the metal surface is ‘available’ for the acid.



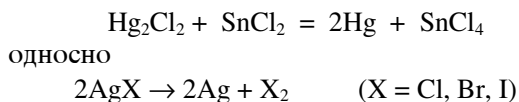
Сл. 2. Микроскопски меурчиња водород на површината од честичка цинк (шематски приказ)

Fig. 2. Hydrogen micro-bubbles on a zinc particle surface (schematic representation)

По наше мислење, можностите за контакт помеѓу цинкот и киселината се многу ограничени. Како што е прикажано на сл. 2, честичките цинк се опкружени со микроскопски меурчиња водород и само незначителен дел од површината е “достапен” за киселината.

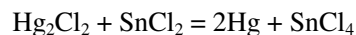
Ова може и да се докаже: се зема поцрнетиот цинк и се повлекува со него преку филтерна хартија, сè додека таа не поцрни достатно. Хартијата се сече на два дела и едниот од нив се суши. Двете парчиња се ставаат во HCl. Црната боја побргу исчезнува од сувото парче хартија. Зошто?

До слични појави доаѓа и при следниве (добро познати) реакции:

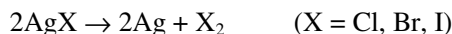


To prove this, take up black Zn and scratch it on a filter paper. Repeat this until the paper is black enough. Then, cut the paper into two pieces, dry one of them and keep the other one wet. Then put the pieces in hydrochloric acid. The black colour will disappear faster with the dry one. Why?

One may also point to other examples that are also common to our experience, i.e.



or



where the black colour is a consequence of the intense light scattering by the microscopic particles of liquid mercury or of solid silver.

каде што поцрнувањето е резултат на интензивното расејување на светлината од микроскопските честички на течна жива, односно цврсто сребро.

## ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- [1] G. Fowles, *Lecture Experiments in Chemistry*, Bell & Sons Ltd., London, 1959.
- [2] В. Н. Верховски, *Техника и методика хемијско̄ експеримен̄та у школи*, Завод за издавање уџбеника СР Србије, Београд, 1960.
- [3] J. R. Lewis, *First-year College Chemistry*, Barnes & Noble, New York, 1953.
- [4] A. Charlotte, A. M. Francis, E. M. Morse, H. R. Chadwick, *Laboratory Manual*, Second edition, Macmillan, New York, 1956.
- [5] А. А. Грабецкиј, *Огледи из хемије*, Завод за издавање уџбеника СР Србије, Београд, 1963.
- [6] L. R. Summerlin, J. L. Ealy, Jr., *Chemical Demonstrations, A Source Book for Teachers*, Vol. **1 & 2**, Second edition, American Chemical Society, Washington DC, 1988.