ХИМИК В ГОСТЯХ У НУМИЗМАТА



Россия, полуполтина, 409,5 граммов

Теоретики рассказывают о грядущем веке электронных денег. Но пока что мы позвякиваем в кармане монетками. Остап Бендер даже говорил, что он любит эти маленькие металлические кружочки. А из каких металлов их *делают?*

ИЗ КАКИХ МЕТАЛЛОВ

С древних времен для чеканки использовали золото и серебро, а также их природный сплав — электрон (электрум) белого или светло-желтого цвета, содержащий до 30% серебра. Считают, что из этого сплава в Лидийском царстве (VII в. до н.э.) были отчеканены первые монеты. Затем появились монеты из золота и серебра. Первые греческие золотые монеты имели пробу (в современном выражении) 999.7 — видимо, присутствие 0.3% серебра представляло наибольшую достижимую тогда чистоту золота Проба серебряных афинских монет (тетрадрахмы) также была велика — до 98.6% чистого серебра. В последующие века начали использовать относительно дешевую медь — как в чистом виде, так и в сплавах. Золото, серебро и медь стали тремя основными монетными металлами.

Поскольку методы анализа сплавов в старые времена оставляли желать лучшего, у многих правителей появлялось желание подмешать в монеты из драгметаллов немного меди Постепенно меди в монете становилось все больше и больше. Так. «золотые» римские монеты III в. н.э. содержали 82.7% меди. 16% серебра и лишь 1.3% золота. А «серебряная монета времен Нерона и последующих императоров содержала 82% меди, 16% свинца и олова и 2% серебра. Сильнейшие злоупотребления в монетном деле совершались во Франции, начиная с правления Филиппа Красивого до начала царствования Людовика XV, в Польше XIII - XVIII вв ., в Швеции ХУ-Х1Х вв.. в Пруссии ХУ-ХУШ вв.. Итог такой порчи монеты (кстати, вполне официальный термин) известен — полное расстройство монетной системы. В России попытка насильственно приравнять по стоимости медные деньги к серебряным вылилась в московский «медный бунт» 1662 г.

ГОНОРАР В ТРИ ТОННЫ

Чтобы медь стала полноценным монетным металлом, ее стоимость в монете должна была соответствовать номиналу монеты. Так появились ог ромные медные пластины (платы);



например, в Швеции при королеве Кристине (1632—1654) плата, соответствующая десятидалеровой серебряной монете, весила 19,5 кг! Российские платы были поменьше, но и их в кармане явно не носили; так, медный рубль 1725—1726 гг. весил 1,648 кг. а пятаки второй половины XVIII в. — более 50 г. И вот...

В конце 1747 г. М.В.Ломоносов написал свою самую знаменитую оду, посвященную шестой годовщине восшествия на престол Елизаветы Петровны. Часто цитируют ее строки о том, что «...может собственных Платонов и быстрых разумом Невтонов Российская земля рождать». Славословия императрице (впрочем, соответствующие жанру оды) настолько ей понравились, что она повелела выдать автору 2000 рублей — огромную по тому времени сумму. Однако в казне в тот момент серебра не оказалось, ассигнации появились только при Екатерине II, и пришлось выдать царский дар медью: Ломоносову доставили две подводы медных денег. Нетрудно подсчитать их вес. По указу 1730 г. из 1 пуда меди чеканили монет на 10 руб. Значит, 2000 «медных» рублей весили 200 пудов или 3,2 тонны! Если бы Ломоносов жил лет на 150 позже, его награда весила бы «всего»- 640 кг, так как с 1867 г из пуда меди медных монет чеканили уже на 50 рублей.

А вот еще один любопытный факт, касающийся медных монет. Чтобы не возить по российским просторам огромные массы денег, Екатерина II в 1763 г приказала чеканить медные монеты для Сибири из «местной» меди, добываемой на Колывано-Воскресенском руднике (он расположен вблизи не существовавшего тогда Новосибирска). Там же находились медеплавильный завод и монетный двор. Как показали анализы, медь из этого рудника содержала естественную примесь серебра (0,81%) и золота (0,036%). Их выделение из меди было в те времена малорентабельным, поэтому было решено зачислить стоимость золота и серебра в ценность сибирских медных денег. Из 1 пуда колыванской меди чеканили «сибирских» монет на 25 руб., тогда как общероссийские медные монеты чеканили из расчета 16 руб. из 1 пуда. В результате обычный российский пятак тех времен весит 51.19 г, а сибирский только 32,76 г.

ИНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Для изготовления монет пытались использовать и другие металлы, помимо трех основных, Так, в древней Византии, а также в средневековых Китае и Японии употребляли железные монеты. В последние годы Римской республики, а также в Китае IX-X вв. встречаются монеты из свинца, а на островах Сицилии, Яве, Борнео и Суматре — из олова. В древней Бактрии монеты делали из почти современного медно-никелевого сплава, содержащего 20% никеля. Этот состав был получен, конечно, не в результате целенаправленных исследований — таков был состав руд.

Во второй половине прошлого века к трем монетным металлам добавился четвертый — никель. Его редко используют в чистом виде (пример — современные пятидесятифранковые бельгийские монеты), а в основном — в виде сплавов с медью. Широко используют для



чеканки монет и сплавы меди с цинком (латунь), оловом или алюминием (бронзы), а так же тройные сплавы Cu-Ni-Al (австралийский доллар и др.), Cu-Ni-Zn — нейзильбер (10 марок ГДР и др.).

Очень легки и дешевы монеты из алюминия — и красивы, пока они новые. Но мягкий алюминий быстро истирается, и монеты становятся довольно неприглядными. Мелкие разменные монеты из алюминия чеканили в ГДР, Польше, Чехословакии, Албании, Венгрии, Монголии, Австрии и других странах.

Иные металлы используются в чистом виде довольно редко. Из цинка отчеканены монеты в 1.5 и 10 австрийских грошей (1947—1949), монеты в 1 и 2 швейцарских раппена (1942—1946), мелкие албанские монеты — леки (1947—1957), румынские леи военных годов, бельгийские монеты от 5 сантимов до 5 франков времен Первой и Второй мировых войн, мелкие датские монеты до 1971 г. и др. Из стали (без дополнительного покрытия) отчеканены современные монеты в Боливии. Бразилии, Нидерландах, Италии, а также наши копейки и пятачки. Стальные монеты мало истираются и часто содержат легирующие добавки хрома и никеля (нержавеющая сталь), чтобы меньше ржавели. Но иногда чеканили монеты и из чистого железа (в Люксембурге в 1918—1922 гг., в Финляндии в 1940—1953 гг.).

В чрезвычайных обстоятельствах для чеканки монет использовали и более экзотические металлы, например свинец.

ИСТОРИИ С ДРАГМЕТАЛЛАМИ

Из драгоценных металлов сейчас делают в основном памятные и юбилейные монеты. Очень красивы, например, монеты из серебра 900-и пробы (5 и 10 руб.), золота 900-й пробы (100 руб.) и платины 999-й пробы (150 руб.), выпущенные в 1977—1980 гг. и посвященные Олимпийским играм в Москве. Замечательно выглядят и монеты из палладия 999-й пробы {5 и 25 руб.). Впервые их отчеканили в 1988 г. к 1000-летию крещения Руси. Цена этих монет даже в год их выпуска была значительно выше номинала (например, платиновые 150-рублевые монеты). Понятно, что как платежное средство эти монеты не использовали.

Забавный случай произошел в конце 70-х гг. в одном из московских академических институтов. Когда в день выдачи зарплаты кассир приехала в банк, оказалось, что денег в банке не хватает. Не выплатить вовремя зарплату даже нескольким сотрудникам в те времена было делом немыслимым. Поэтому, с разрешения высокого начальства, работник банка открыл сейф и выложил кассиру горсть сторублевых золотых «олимпийских» монет (они предназначались в основном для продажи иностранцам, а также для почетных гостей Олимпиады). Трудно поверить, но сотрудники института с неохотой брали эти монеты. Золото золотом, а вот разменяют ли монету в магазине: семью ведь кормить надо! Один из профессоров института ре-шился взять три такие монеты. У него была возможность прожить и без этих денег, и по совету знающих людей он эти монетки спрятал. Через несколько лет он их продал, добавил еще немного денег и купил автомобиль.

Олимпийские монеты из драгметаллов отчеканены сравнительно небольшим тиражом. Например, тираж серии из 5 платиновых монет составлял от 8 до 24 тысяч. Но был в истории России уникальный период (с 1828 по 1845 гг.), когда платиновые монеты достоинством 3, 6 и 12 руб. были предназначены для обращения и выпускались большими тиражами (по крайней мере, трехрублевых монет было отчеканено более 200 тысяч). Объясняется это добычей на уральских рудниках большого количества платины, которая не находила в те годы промышленного применения. Владельцы же рудников — Демидовы извлекали большую выгоду от продажи своей платины правительству. В 1845 г. по настоянию нового министра



Страна	Номинал	Масса монеты, г		Толщина слоя, мкм
		С покрытием	Без покрытия	
Россия	1 руб.	3,215	2,934	53
	5 руб.	4,149	3,777	55
	50 руб.	5,180	4,718	53
Англия	1пенни	3,487	3,294	27
Чехия	10 крон	7,547	7,063	47
Словакия	1 крона	3,833	3,628	29
Германия	2 пфеннига	2,908	2,536	70
	5 пфеннигов	2,999	2,673	70



Саксония, медаль, Pb+Sn

финансов чеканку платиновых монет прекратили, а все монеты срочно изъяли из обращения. Называют разные причины этой панической меры. По одной версии, боялись подделки этих монет за границей (где платина была якобы дешевле) и их тайного ввоза в Россию. Однако ни одной поддельной монеты не обнаружили. По другой версии, более правдоподобной, спрос на платину и ее цена в Европе выросли настолько, что металл в монетах стал дороже их номинала. Но тогда уже следовало бояться другого: тайного вывоза монет из России, их переплавки и продажу слитков... Майкл Фарадей на своих популярных лекциях показывал русские платиновые монеты: проанализировав их состав, он отдал должное российским мастерам, сумевшим отчеканить монеты из недостаточно очищенной (3% примесей) и потому довольно хрупкой платины.

НА УРОКЕ

Вышедшие из употребления или испорченные монеты можно использовать в качестве образцов для качественного (а иногда и количественного) анализа на занятиях химических кружков, на олимпиадах по химии. Именно так поступили на экспериментальном туре Российской химической олимпиады 1996 г. (Самара). Участникам олимпиады (11-й класс) была выдана точная навеска сплава, который использовали в СССР для изготовления «серебряных» монет (10, 15, 20 коп.). Требовалось определить, какие металлы входят в состав сплава (их два), и установить количественное содержание каждого компонента. Работа предполагала растворение кусочка монеты в азотной кислоте (концентрация около 30%) при нагревании на электроплитке (естественно, под тягой). Избыток азотной кислоты удаляли добавлением 0,2 г мочевины с последующим кипячением до прекращения выделения оксидов азота. В оставшемся растворе медь легко определить качественно по ее выделению на обезжиренном гвозде. Присутствие никеля доказывают с помощью диметилглиоксима (реактив Чугаева), который дает с ионами Ni^{2+} розово-красный осадок; реакцию удобно проводить на полоске фильтровальной бумаги. Для количественного определения меди участники олимпиады использовали реакцию ее ионов с избытком иодида калия: $2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI + I_3^-$. Выделившийся иод титровали раствором тиосульфата: $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_6^{2-} + 3I^-$.



ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ

С помощью совершенно одинаковых на вид монет, но с разной массой, можно наглядно демонстрировать на уроках химии понятие об изотопах химических элементов. В американских школах это делают на примере центов, отчеканенных до октября 1982 г. и после этой даты. Старые центы сделаны из латуни (95% меди. 5% цинка), а новые, более дешевые. — из цинка, покрытого электрохимически тонким слоем меди (ее в монете 2,5%). Масса старых и новых монет сильно отличается (3,1 и 2,5 г), что и позволяет путем точного взвешивания горсти монет определить их «изотопный состав»- то есть процентное содержание «старых» и «новых» центов. В России в последние годы тоже выпускали «изотопные разновидности» монет: 10 и 20 руб. 1992 г. (медно-никелевые) и 1993 г. (стальные); 50 руб. 1993 г. из медного сплава (алюминиевая бронза) и 50 руб. того же года из стали, покрытые медным сплавом Последние две разновидности легко отличить, так как стальные монеты тоньше и притягиваются магнитом, кроме того, на их ребре (нумизматы называют его гуртом) четко видна темная полоса — стальная основа монеты. Эти монеты более удобны для «изотопного» эксперимента, чем десяти- и двадцатирублевые, гак как сильнее отличаются по массе: медно-никелевые в среднем весят 6,2 г, а стальные — 5,2.

ЧТО У НИХ ВНУТРИ

С помощью магнита легко убедиться в том, что рублевые и пятирублевые монеты выпуска 1992 г, также имеют стальную основу. Это позволяет провести с ними эффектный опыт — снять с монеты желтое покрытие, обнажив ее стальное нутро. Для этого положим монеты на несколько дней в плотно закрывающуюся баночку, зальем их водным раствором аммиака и добавим немного окислителя; лучше всего подходят соли пероксодисерной (надсерной) кислоты — надсульфат калия $K_2S_2O_8$ или аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (пероксид водорода не годится, так как в присутствии соединений меди подвергается быстрому каталитическому разложению: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$). Довольно быстро раствор начнет окрашиваться в голубой, а потом в красивый темно-синий цвет, что свидетельствует о растворении медного сплава: ионы меди в присутствии аммиака образуют комплексные аммиакаты $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ тогда как на сталь аммиачный раствор не действует. Когда все покрытие растворится, останутся «железные» монеты довольно необычного вида. Если аммиака в растворе недостаточно, а надсульфата, наоборот, избыток, поверхность монеты покрывается черным слоем оксида меди.

Реакция может идти и без надсульфатов, но для этого необходимо присутствие в качестве окислителя кислорода воздуха: $2Cu + 8NH_4OH + O_2 \rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2 + 3H_2O$. Кстати, эту реакцию иногда используют для очистки газов от примеси кислорода. Для этого медные стружки заливают раствором аммиака и пропускают через него газ. Кислород окисляет медь, а оксид меди немедленно растворяется, так что поверхность стружек остается чистой и реагирует с новыми порциями кислорода. Соединение $[Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2$ образуется и при растворении в аммиаке гидроксида меди; темно-синий раствор называется реактивом Швейцера, его используют для растворения целлюлозы и нитроцеллюлозы.

Растворение меди в водном аммиаке известно давно. Реакцию изучали многие химики, среди них именитые — Марселей Бертло и его ученик Пеан де Сен-Жиль во Франции, Христиан Шёнбейн в Германии и др. Они установили, в частности, что в ходе реакции треть поглощенного кислорода расходуется на окисление аммиака; при этом он превращается в газообразный азот или соли азотистой и азотной кислот. Реакция ускоряется с повышением температуры, в присутствии солей аммония, и особенно сильно — при контакте меди с более благородными металлами, например платиной.

В 1921 г. итальянские химики Дж.Скальярини и Дж.Торелли проделали такой опыт: они растворили 0,2 г сульфата меди в смеси 10 г надсульфата аммония и 20 мл концентрированного раствора аммиака. Сразу же пошла реакция окисления меди, о чем свидетельствовало повышение температуры — сначала раствор медленно нагрелся до 40°С, а затем быстро — до кипения; при этом наблюдали бурное выделение азота. Авторы предположили, что сначала аммиак окисляется до азотистой кислоты (в среде аммиака она существует в виде соли аммония), а затем идет разложение нитрита аммония: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$.

Эти же авторы обнаружили, что если окисление надсульфатом проводить в сильно щелочной среде при охлаждении (они использовали лед с солью), то синий цвет раствора переходит в зеленый, затем в каштановый и. наконец, в пурпурно-красный и выпадают красные кристаллы оксида трехвалентной меди Cu_2O_3. Этот оксид при нагревании выше 75^{o}С или при действии кислот разлагается с выделением кислорода, в то время как H_2O_2 не образуется; это означает, что мы имеем дело действительно с оксидом меди (III), а не с пероксидным соединением меди (II). Этот оксид — сильный окислитель: хлороводород он легко окисляет до хлора, аммиак — до азота и азотистой кислоты, быстро обесцвечивает растворы $KMnO_4$, а иодиды мгновенно окисляет до йода.

Если стальная монета покрыта не чистой медью, а ее сплавом с цинком (латунь), оловом или алюминием (бронза), в ходе опыта идут реакции и с этими металлами. Так, цинк образует аммиакат $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$, стабильность которого лишь немногим уступает аналогичному соединению меди. Алюминий переходит в гидроксид, нерастворимый в избытке аммиака: белые хлопья этого соединения хорошо видны при обработке российских монет. Если же в сплаве присутствует олово, оно в условиях реакции окисляется до оксида олова (IV).

Можно взвесить с достаточной точностью монеты до и после снятия медного покрытия и определить его толщину. Для этого необходимо знать плотность сплава (около 8,8 г/см^3), а также площадь монеты. Вот какие результаты (см. таблицу на с. 4) получились с определением толщины покрытия для разных монет (как видно, многие страны экономят на металле, выпуская стальные монеты, покрытые медью или медным сплавом).

Конечно, площадь поверхности монет и их масса определяются не очень точно (даже новые монеты могут немного различаться по массе), однако несколько измерений с монетами каждого вида показали, что толщина покрытия может быть определена с точностью до нескольких микрометров.

Несколько лет назад в лабораторию ООО «Петрозолото» нумизмат, видимо начинающий, принес только что купленные им монеты:



Уверяли, что они серебряные. Проверка на пробирном камне показала, что, увы!, но серебряным оказался тонкий слой на латуни.

О методе опробования на пробирном камне можно прочитать в статье «Неразрушающие методы анализа драгоценных металлов: Пробирный камень»

Вам также могут быть интересны следующие материалы:

Юбилейный альбом Санкт-Петербургского монетного двора

Коллекция разменных монет, выпущенная к 190-летию Гознака