

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№1—1959

Г. М. ПАНЧЕНКОВ

О ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Образование периодических (ритмических) осадков при взаимодействии диффундирующих навстречу друг другу растворенных веществ до сего времени не имеет удовлетворительного объяснения, хотя это явление известно давно.

Проще всего можно осуществить процесс диффузии растворенных веществ навстречу друг другу, используя в качестве растворителя одного из них дисперсионную среду геля. Например, оказалось удобным одно из реагирующих веществ растворить в 2—3-процентном растворе желатины, который через некоторое время переходит в состояние геля, а второе вещество, растворенное в воде, наливать на поверхность геля. При определенных условиях в результате диффузии растворенного в воде вещества в гель желатины происходит встреча первого вещества с веществом, растворенным в желатине; образующийся в результате химической реакции между этими веществами нерастворимый осадок отлагается в виде периодических зон. Периодические осадки в гелях получили название «колец Лизеганга».

Так как рассматриваемое явление широко распространено в природе, то не удивительно, что оно привлекало и привлекает многих исследователей. Накоплен большой экспериментальный материал в этой области и предложено несколько теорий, объясняющих это явление [1—4]. Из них можно назвать: теорию пересыщения Оствальда, адсорбционную теорию Бредфорда, коагуляционно-пептизационную теорию Даара и Четтерджи, Геджа и Фрейндлиха, диффузионно-волновую теорию Оствальда, диффузионную теорию Яблжинского и Корбинера, теорию Моравка, мембранную теорию, эмиссионно-волновую теорию. Очень приближенную, полуколичественную теорию, основанную на представлении о диффузии и перенасыщении, предложил Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес [5].

Каждая из этих теорий объясняет какую-нибудь особенность наблюдаемого явления, но оставляет без обоснования многие его закономерности. Отсюда и такое большое число теорий ритмических осадков.

Однако, если систематизировать основные наблюдающиеся зако-

номерности, то оказывается возможным их объяснить с единой точки зрения, которая допускает не только качественную трактовку явления, но и его количественное описание.

Образование периодических осадков характеризуется рядом особенностей, установленных опытным путем (см. указанную выше литературу).

1. Для образования периодических осадков имеет большое значение отношение концентраций внешнего и внутреннего * компонентов: первый должен быть более концентрированным, второй — более разбавленным.

2. Не безразлично, какой из компонентов является внешним, какой внутренним. Перемена компонентов иногда вызывает полное нарушение периодичности.

3. Периодические отложения осадков наблюдаются не только в гелях, но и в порошках (песке) и пористых телах (кизилгуре, гипсе). Периодические осадки при соблюдении определенных условий можно получить и без применения геля. Если газы, образующие при реакции друг с другом осадки, заставить реагировать в узких трубках, то также будет наблюдаться образование периодических осадков.

4. Расстояние между зонами осадка уменьшается: а) с увеличением концентрации внутреннего компонента, б) с увеличением концентрации геля и в) с повышением температуры.

5. На величину расстояния между зонами осадка оказывают влияние примеси поверхностноактивных веществ и электролитов.

6. В геле, уже содержащем систему наслоений, в ряде случаев можно получить независимую вторую систему наслоений.

7. Если процесс диффузии проводить так, чтобы одно из диффундирующих веществ (внешнее) выходило из отверстия, то распределение зон осадка станет похожим на распределение волн. К образованию периодических осадков применим принцип Гюйгенса и закон Снелиуса — Декарта.

Очевидно, что главную роль в образовании периодических осадков должны играть процессы диффузии растворенных веществ навстречу друг другу и рост частиц нерастворимого вещества, являющегося продуктом реакции, в процессе образования слоя осадка.

Для простоты сначала рассмотрим этот процесс в гелях. Как будет показано в дальнейшем, эти же положения могут быть распространены и на образование периодических осадков в отсутствие геля, например в жидких растворах или в химических реагирующих газах.

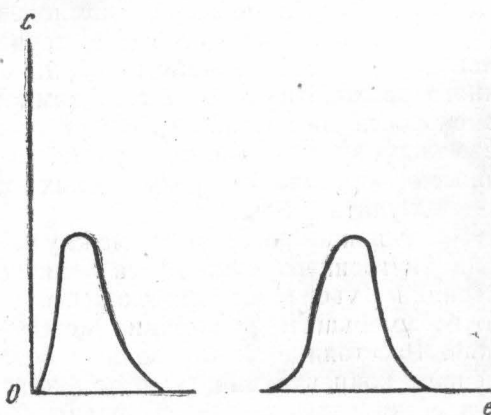
Образование осадков в геле будет происходить только в том случае, если скорость диффузии внешнего компонента будет больше скорости диффузии внутреннего. Если бы скорость диффузии внутреннего компонента была выше, чем внешнего, то осадок должен бы был образовываться во внешней, жидкой фазе, но в ней не могли бы возникнуть ритмические осадки из-за наличия конвективных токов, которые перемешивают все вещества и препятствуют слоистому отложению осадка. Кроме того, при укрупнении частиц осадка они выпадают на дно под действием силы тяжести. Поэтому в случае, если желают получить ритмические осадки в жидкостях в отсутствие геля,

* Под внешним компонентом понимают вещество, растворенное в чистом растворителе. Вещество, растворенное в дисперсионной среде геля, называют внутренним компонентом.

реакцию надо осуществлять или в тонком слое жидкости (как это было предложено Морзе) или в капиллярах (метод Оствальда).

Высокая концентрация внешнего компонента обеспечивает и высокий градиент концентрации, что положительно сказывается на увеличении скорости процесса диффузии внешнего компонента.

Наличие геля облегчает образование периодических осадков, так как, с одной стороны, сильно уменьшается перемешивание за счет конвекции, а с другой,— когда частицы осадка вырастают до определенной величины, выпадение их под действием силы тяжести становится невозможным, так как размер частиц становится больше, чем размеры пор в геле, поэтому зона положения осадка фиксируется. Роль геля может выполнить порошок или пористое твердое тело. Поскольку, как было уже указано, для образования осадка в геле необходимо, чтобы скорость диффузии внешнего компонента была выше, чем скорость диффузии внутреннего, то не безразлично, какой компонент будет внешним, так как скорость диффузии определяется не только градиентом концентрации, но и природой диффундирующего вещества. Большая концентрация внешнего компонента обеспечивает и большую вероятность встречи частиц (ионов, молекул) внешнего компонента с частицами (ионами, молекулами) внутреннего компонента, следовательно, быстрое расходование последнего вследствие реакции.



Распределение осадка в первой зоне и в одной из последующих

На границе соприкосновения обоих компонентов в результате реакции внутренний компонент будет полностью израсходован. Начавшаяся диффузия внешнего компонента в гель, вследствие реакции с внутренним компонентом, будет приводить к образованию конечных продуктов реакции, концентрация которых за фронтом внешнего компонента, продвигающегося в глубь геля, будет возрастать. Образующиеся частицы (молекулы) продуктов реакции после перехода концентрации метастабильной границы начнут конденсироваться с образованием частиц все возрастающих размеров. Эти частицы конечного продукта будут увеличиваться в размерах с наибольшей скоростью в зоне наивысшего пересыщения: к этой зоне будут диффундировать частицы конечного продукта из зон, где пересыщение мало или даже нет пересыщения. Когда размеры частиц осадка станут больше размеров пор геля, то их движение прекратится. В этом месте образуется область наивысшей концентрации осадка, в обе стороны от которой концентрация конечных продуктов падает. Распределение осадка в первой и одной из последующих зон показано на рисунке.

Начало координат помещено в плоскость соприкосновения обеих сред (внешней и внутренней). На оси ординат отложена концентрация конечного продукта, а на оси абсцисс — расстояние от места соприкосновения обеих сред. Кривая может быть как асимметричной, размытой

в сторону возрастания l или в сторону начала координат, так и симметричной. Форма кривой зависит от соотношения коэффициентов диффузии участников реакции. На этом вопросе мы останавливаться не будем.

Перед зоной осадка внутреннего компонента уже не будет; после зоны осадка концентрация внешнего компонента падает, поэтому скорость диффузии внешнего компонента замедляется и, следовательно, расстояние между второй и первой зонами осадка должно быть больше, чем между началом координат и зоной осадка. Из-за постепенного расходования внешнего компонента на образование зон осадков скорость диффузии его будет падать, а, следовательно, расстояние между зонами осадка — расти. Эти соображения объясняют особенности образования ритмических осадков, сформулированные выше — в пунктах 1—3.

Уменьшение расстояния между зонами при увеличении концентрации внутреннего компонента понятно, так как с увеличением концентрации увеличивается скорость его диффузии. Это, очевидно, должно уменьшать расстояние между зонами максимального пересыщения. Расстояние между зонами осадка должно уменьшаться с увеличением концентраций геля, так как это вызывает увеличение плотности сетки геля, и, следовательно, уменьшаются размеры пор, через которые проходят частицы осадка вследствие диффузии, броуновского движения и действия силы тяжести.

Особенно интересно уменьшение расстояния между зонами осадка при повышении температуры. Эта закономерность может быть объяснена тем, что с повышением температуры возрастает как скорость диффузии, так и скорость роста частиц. Несмотря на повышение растворимости продуктов реакции с повышением температуры, что должно было бы приводить к увеличению расстояния между зонами осадка (из-за увеличения областей, где концентрация конечных продуктов не превосходит растворимости) вследствие увеличения скорости диффузии реагирующих веществ и роста частиц продукта реакции, расстояние между зонами осадка уменьшается.

Понятно и действие поверхностноактивных веществ, которые, как известно, препятствуют росту частиц осадка, а частицы осадка малых размеров смещаются вследствие диффузии на большие расстояния по направлению от внешнего электролита.

На расстояние между зонами осадка могут влиять и примеси электролитов, так как они изменяют растворимость вещества осадка и величину электрокинетического потенциала его частиц.

В ряде случаев в геле, уже содержащем систему наслоений, удастся получить независимую вторую систему наслоений. Этого можно достичь в том случае, когда количество первого компонента, при первой постановке опыта, не достаточно, чтобы связать все частицы (ионы, молекулы) внутреннего компонента. Тогда после окончания процесса ионы или молекулы внутреннего компонента равномерно распределяются по всему объему геля; если затем этот гель опять привести в соприкосновение с внешним компонентом, то вновь начнется образование ритмических осадков. При этом вследствие изменения концентрации внутреннего компонента по сравнению с концентрацией при постановке первого опыта расстояние между зонами осадка будет иным, то есть получится независимая вторая система наслоений.

Что касается применимости некоторых законов волновых движений к явлению диффузии (принципа Гюйгенса, закона Снелиуса —

Декарта и др.), то это вполне понятно, так как распространение вещества вследствие диффузии происходит прямолинейно во все стороны в направлении падения концентрации диффундирующего вещества. На этих вполне понятных явлениях мы останавливаться не будем. Этим исчерпывается объяснение всех перечисленных выше особенностей явления ритмического осадкообразования.

Такова качественная теория образования периодических осадков. Таким образом, можно считать, что законы диффузии, пересыщения и роста частиц нерастворимых веществ, образующихся в результате химической реакции, качественно полностью объясняют все явления, наблюдающиеся при образовании ритмических осадков.

Рассмотренные качественные представления позволяют дать в первом приближении количественное описание явления. Следует отметить, что при рассмотрении качественной стороны теории явления не учитывались осложняющие процессы, которые не играют большой роли и только в исключительных случаях могут иметь существенное значение. К таким осложняющим процессам можно отнести адсорбцию реагирующих веществ частицами осадка, коагулирующее действие реагирующих электролитов на образующийся осадок, замедление процесса диффузии реагирующих веществ в зоне осадка и др.

Выводы

Дано объяснение образования периодических осадков в гелях, порошках, пористых твердых телах, жидкостях и газах на основании представлений о диффузии, пересыщении и росте частиц осадка. Высказанные общие соображения позволяют объяснить: 1) влияние на образование периодических осадков соотношения концентраций внешнего и внутреннего компонента, природы внешнего и внутреннего компонента, природы геля, порошка, пористого тела и жидкости; 2) изменения расстояний между зонами осадков с увеличением концентрации внутреннего компонента, с увеличением концентрации геля, с повышением температуры, с наличием примесей поверхностноактивных веществ и электролитов; 3) возможность образования в геле, содержащем систему наслоений, независимой второй системы наслоений; 4) применимость к рассматриваемому явлению некоторых законов распространения волн (принципа Гюйгенса, закона Снелиуса — Декарта).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1938.
2. Veil S. Les phenomenes periodique de la Chimie. Paris, 1934.
3. Hedges E. Lisegang Rings and other Periodic Structures. L., 1932.
4. Stern K. H., Chem. Rev., 54, 79, 1954.
5. Зельдович Я. Б., Тодес О. М. ЖФХ, 23, 180, 1949.

Поступила в редакцию
9. 5 1958 г.

Кафедра
физической химии