

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. М. ШЕМЯКИН и П. Ф. МИХАЛЕВ

К ТЕОРИИ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 4 VIII 1939)

Наши опыты (1), начиная с 1928 г., в полном согласии с опытами Ледюка показали, что кольца Лизеганга несомненно представляют собою волновой процесс (стоячие волны).

Опыты Геджса (2) показали, что периодические наслоения образуются при коагуляции золя продукта реакции диффундирующим раствором внешнего компонента.

Кроме того периодические наслоения можно получить в результате ряда других физико-химических процессов: хемотаксиса, коррозии, кристаллизации, коагуляции и т. д. Опыты ряда авторов (3-5 и др.) показали, что при химических реакциях и в частности при коагуляции золь и при коррозии металлов выделяются электромагнитные колебания с длиной волны от 1900 до 2500 Å. Все это заставляет предположить, что при периодических реакциях возникают особые стоячие волны электромагнитного характера. Тогда расстояние между наслоениями равно половине и частота этих волн (в пустоте):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2l}$$

Вычисления для колец Лизеганга дают числа, соответствующие участку спектра между волнами Герца и инфракрасными волнами. Подобные частоты могли бы быть вызваны ротационными колебаниями или своеобразной люминесценцией. Их причиной могут быть например удары ультрафиолетовых фотонов или другие факторы. Образование стоячих электромагнитных волн может быть: 1) или вторичным эффектом при выделении ультрафиолетовых лучей 2) или частью спектра, сопровождающего химические процессы, другой частью которого являются ультрафиолетовые волны Одюбера. Например, если предположить, что при кольцах Лизеганга мы имеем особый вид раманэфекта, и что частоты Одюбера и Лизеганга суть сателлиты, то имеем:

$$\nu_{\text{сателл.}} = \nu_{\text{осн.}} \pm \Delta\nu$$

$$\nu_{\text{Одюб.}} 1.5 \cdot 10^{15}, \quad \nu_{\text{Лиз.}} = 10^{11}$$

Отсюда получим:

$$\Delta\nu \approx 8 \cdot 10^{14}, \quad \nu_{\text{осн.}} \approx 8 \cdot 10^{14}$$

т. е. частоты, соответствующие тепловому движению молекул. Возникновение стоячих волн, вероятно, происходит при их отражении от границы поля диффузии, что сходно например с отражением радиоволн в слое Хевисайда. Необходимо подчеркнуть, что при диффузии, сопровождаемой химической реакцией, граница раздела поля диффузии и геля, еще не затронутого полем диффузии, очень четкая, а не размытая, как при простой диффузии. Все это позволяет выяснить физический смысл эмиссионно-волновой теории периодических реакций. Еще Дж. Дж. Томсон⁽⁶⁾ показал, что электромагнитные волны при определенных условиях дают те же закономерности, что и волны материи, не имеющие наглядного физического смысла. Отсюда ясно, что для объяснения периодических реакций нет необходимости пользоваться чисто формальным понятием волн материи, как это было сделано Христпансеном. К этому необходимо добавить, что уравнения Максвелла и Дирака имеют аналогичное выражение⁽⁷⁾ (спинорный анализ).

Р. Фюрт⁽⁸⁾ установил формальную аналогию между обобщенным уравнением диффузии и обобщенным волновым уравнением. Стационарные решения этого уравнения представляют стоячие волны. Уравнения принимают вид обычных уравнений оптики (электромагнитных колебаний). Таким образом, функция ψ получается помощью обычных гармонических стоячих волн, с частотой $\nu = \frac{c}{\lambda}$. Фюрт дает соотношение

$$\Delta r \Delta c = \frac{h}{4\pi m} = \frac{hN}{4\pi M}$$

Вычисления по этой формуле дают числа, совпадающие с оптимальными значениями констант периодичности, найденными опытом.

Таблица 1

$\frac{hN}{4\pi M}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$
Опыты ⁽¹⁾	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Формула	AgNO ₃	NH ₃	Na ₄ P ₂ O ₇	Pb(NO ₃) ₂
Молекулярный вес .	170	17	266	331

Вычисление частот для колец Лизеганга нами было произведено по опытам Тоуера⁽⁹⁾ и Морзе и Пирса⁽¹⁰⁾.

Полученные результаты сведены в табл. 2. По формуле ротационных колебаний из этих результатов нами вычислены расстояния между ионами внешнего компонента, совпадающие с данными, полученными другими методами:

$$\nu = \frac{hN}{4\pi^2 M_1 r^2}$$

Таким образом, полученные числовые значения подтверждают высказанные нами соображения. К этому нужно еще добавить, что осадок располагается, по видимому, в пучностях электрических колебаний, а узлы соответствуют промежуткам между наслоениями.

У. В. Раман и К. Суббарамиях⁽¹¹⁾ недавно показали, что для колец Лизеганга наблюдается явление интерференции, как для обычных волн света.

⁽¹⁾ Ф. М. Шемякин. Диссертация.

Таблица 2

Образование MnS (Тоуер)				
Внешний компонент. MnCl ₂	ν	$\lambda/2$ сант.	$\nu_{n+1} - \nu_n$	Диаметр сант.
Внутрен. компонент. (NH ₄) ₂ S	от $5.2 \cdot 10^{10}$	от 0.29	среднее	$d = 5.1 \cdot 10^{-8} =$
Среда SiO ₂	до $0.3 \cdot 10^{10}$	до 1.25	$5 \cdot 10^{10}$	$= 2 \sqrt{\frac{hN}{4\pi^2 M_1 \nu \Delta}}$

$$M_1 = \frac{m_{\text{Mn}} \cdot 2m_{\text{Cl}}}{m_{\text{Mn}} + 2m_{\text{Cl}}}; \nu_{\Delta} = \nu_{n+1} - \nu_n$$

Образование Ag₂Cr₂O₇ (Морзе и Пирс)

Внешний компонент. AgNO ₃	ν	$\lambda/2$ сант.	$\nu_{n+1} - \nu_n$	Диаметр сант.
Внутрен. компонент. K ₂ CrO ₄	от $4.4 \cdot 10^{11}$	от 0.038	Среднее	$d = 1.4 \cdot 10^{-8} =$ $= 2 \sqrt{\frac{hN}{4\pi^2 M_1 \nu \Delta}}$
Среда — желатина	до $2.1 \cdot 10^{11}$	до 0.072	$3.4 \cdot 10^{10}$	$M_1 = \frac{m_{\text{Ag}} m_{\text{NO}_3}}{m_{\text{Ag}} + m_{\text{NO}_3}}$

Поступило
4 VIII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. М. Шемякин и П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические процессы, АНИ (1938). ² E. S. Hedges, Chem. a. Ind., p. 710 (1928); E. S. Hedges a. R. V. Henley, Journ. Chem. Soc., p. 2714 (1928). ³ Р. Одюбер, Усп. химии, 7, 1858 (1938). ⁴ А. А. Ульянов, ДАН, XVIII, 213 (1937). ⁵ А. Рабинерсон и М. Филиппов, Compt. Rend., 208, 35 (1939). ⁶ J. J. Thomson, Phil. Mag., (6), 48, 737 (1924); 1182 (1925). ⁷ G. E. Uhlenbeck a. O. Laporte, Phys. Rev., 37, 1380 (1931). ⁸ Ф. Франк и Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики (1937). ⁹ O. F. Tower, Journ. Phys. Chem., 40, 601 (1936). ¹⁰ H. W. Morse a. G. W. Pierce, Ztschr. phys. Chem., 45, 596 (1903). ¹¹ C. V. Raman a. K. Subbaramiah, Nature, 142, 355 (1938).