

Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев

Физико-химические периодические процессы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Ф11

Ф11 **Ф. М. Шемякин**
Физико-химические периодические процессы / Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев – М.: Книга по Требованию, 2016. – 184 с.
ISBN 978-5-458-58684-9

ISBN 978-5-458-58684-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2016
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2016

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<i>Предисловие</i>	3
<i>Введение</i>	7
Г л а в а I. Формы проявления периодичности	9
Периодичность в геологических и минералогических процессах	—
Периодические явления при процессах жизни и в продуктах жизнедеятельности	15
Периодические реакции. Краткая история вопроса. Работы Ледюка, Оствальда, Морзе и др.	24
Возможности применения периодических процессов в химическом анализе и промышленности	30
Г л а в а II. Различные формы протекания периодических процессов	33
Классификация периодических процессов.	—
I. Химические процессы	34
1. Периодическое выделение осадка (кольца Лизеганга) (34). — 2. Периодическое выделение жидкости (34). — 3. Периодическое выделение газа (34). — 4. Периодический катализ (35). — 5. Периодические ферментативные процессы (35). — 6. Периодические электрохимические процессы (35). — 7. Периодические фотохимические процессы (38). — 8. Периодическое выветривание кристаллов (39). — 9. Периодические газовые реакции (40). — 10. Периодическая коррозия (41).	
II. Физико-химические процессы	42
1. Периодическая адсорбция (42). — 2. Периодическая конденсация (42) — 3. Периодическая коагуляция (43). — 4. Периодическое высаживание (44). — 5. Хемотаксис (45). — 6. Периодические явления у поверхностно-активных веществ (45).	
III. Физические процессы	46
1. Периодическая кристаллизация (46). — 2. Периодическая диффузия (50) — 3. «Скачки» капель вследствие синерезиса (50). — 4. «Скачки» капель при выпаривании растворов и золь (пектография) (51). — 5. Периодические структуры при образовании и плавлении льда (55). — 6. «Искусственные» наслоения Лизеганга (57). — 7. Наслоения сажи (58). — 8. Периодичность при застывании металлов и сплавов (58) — 9. Фигуры, возникающие при деформации и пробое металлов (61). — 10. Периодические процессы при седиментации (61).	
Г л а в а III. Кольца Лизеганга. Морфология периодических наслоений и лучистых образований	63
Различные виды отложений	—
Связь периодических наслоений с лучистыми образованиями	68

Классификация периодических и лучистых процессов	73
Организмоподобные образования Ледюка	75
Глава IV. Влияние различных факторов на периодические и лучистые процессы	76
Влияние компонентов реакции и среды, в которой она протекает	—
Периодические осаднения и лучистые образования в водной среде	79
Влияние кислотности	80
Влияние посторонних веществ	82
Влияние лучистой энергии (лучи видимого спектра, рентгеновские, радия, ультрафиолетовые, митогенетические и т. д.)	84
Влияние температуры	86
Влияние электрического и магнитного полей	87
Влияние различных факторов	88
Глава V. Теория периодических процессов и математическая трактовка закономерностей, наблюдаемых при периодических процессах	91
Теория колец Лизеганга	—
1. Теория пересыщения Ви. Оствальда (91). — 2. Адсорбционная теория Брэдфорда (93). — 3. Коагуляционно-пептизационная теория Даара и Четтерджи, Геджса и Фрейндлиха (94). — 4. Теория диффузионных волн Во. Оствальда [(96)]. — 5. Диффузионная теория (98). — 6. Мембранная теория (99). — 7. Попытка Геджса выдвинуть обобщенную теорию (99). — 8. Эмиссионно-волновая теория. Константа периодичности (100).	
Математическая трактовка периодических процессов	103
1. Математическая интерпретация теории пересыщения (103). — 2. Применение процесса диффузии для вывода основных закономерностей (106). — 3. Математическая теория процессов периодической конденсации (108). — 4. Эмпирические выражения для колец Лизеганга (108). — 5. Применение закона действия масс и закона Фика к периодическим процессам (109). — 6. Применение анализа размерностей к периодическим процессам (111). — 7. Связь коэффициента диффузии с молекулярным весом (111). — 8. Химическая кинетика и периодические процессы (112). — 9. Математическая трактовка периодических процессов в биологии (114). 10. Теория образования периодических прослоек льда при замораживании влажных почв (115).	
Эмиссионно-волновая теория периодических процессов	118
1. Аналогия уравнений статистики и квантовой механики (119). — 2. Диффузия как процесс пульсации (121). — 3. Проверка и обоснование нашей формулы (121). — 4. Уравнение диффузии с учетом молекулярной скорости (126). — 5. Преобразование математических выражений Морзе и Пирса, Яблжинского и Сюзанн Вейль и пересчет экспериментальных данных для колец Лизеганга и броуновского движения (127). — 6. Дальнейшее развитие эмиссионно-волновой теории (130). — 7. Возможные возражения против эмиссионно-волновой теории (133).	
Исследование периодических реакций методом физико-химического анализа в гелях и в водной среде	134
Объяснение различных фактов, наблюдаемых при периодических реакциях, с точки зрения эмиссионно-волновой теории	143
Библиография	152
Указатель авторов	174
Предметный указатель	178

ВВЕДЕНИЕ

В окружающей нас природе мы встречаемся со множеством процессов, протекающих периодически. Образование волн на поверхности воды, периодическая смена времен года, восход и заход солнца, фазы луны и другие подобные им процессы и явления издавна побуждали искать их объяснения.

По мере развития сельского хозяйства и техники человек оказался практически заинтересованным в объяснении и даже предсказании некоторых из этих явлений.

Прежде всего это относилось к протекавшим периодически космическим явлениям, имевшим практическое значение для земледелия и первобытного хозяйства уже в древнейшие времена. Поэтому астрономия была первой наукой, в которой периодические процессы получили достаточное теоретическое объяснение. Более сложные периодические явления, различного рода колебательные процессы: волны на поверхности воды, звуковые и, наконец, электрические волны, получили теоретическое объяснение значительно позднее, по мере постепенного применения их в технике.

Описание, изучение и объяснение этих явлений составляют и до сих пор главнейшую задачу физики. Еще более сложный характер присущ ряду других периодически протекающих физических, физико-химических и химических процессов. Описание и изучение этих процессов еще сравнительно недавно, даже в XIX в., не носило систематического характера. Только в 90-х годах XIX в., благодаря работам Лизеганга, было положено начало их изучению. В настоящее время имеется несколько сот исследований, посвященных этому вопросу.

С периодическими процессами мы встречаемся в самых разнообразных геологических, минералогических и биологических явлениях. Все эти процессы, однако, до самого последнего времени оставались неизученными, если не считать отдельных высказываний ряда ученых, например, Леонардо да-Винчи, В. Гёте, Г. Гельмгольца и др.

В настоящее время исследование этих процессов еще только начинается. Имеются отдельные попытки математической обработки биологических процессов. Здесь нужно упомянуть, например, о работах А. Лотка, В. Вольтерра, А. В. Гилла и др. Систематическое изучение геологических периодических процессов также почти не велось. Этими вопросами занимались в половине прошлого столетия Гергенс и позднее Р. Эд. Лизе-

ганг, а в настоящее время акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, проф. П. П. Пилипенко и др. Подробное и систематическое изучение подобных процессов — дело будущего и имеет, несомненно, важное практическое и теоретическое значение.

В связи с приведенным подразделением периодических процессов необходимо подчеркнуть, что они крайне разнообразны и их, конечно, нельзя объединить вполне одинаковой схемой. С этими процессами мы встречаемся на различных ступенях развития материи, начиная от космических процессов и кончая биологическими. По одному этому должно быть ясно, что эти процессы не могут быть просто сведены один к другому. На каждой ступени развития материи мы встречаемся с качественно различными периодическими процессами. Из этого, конечно, не следует, что у этих столь различных процессов не могут наблюдаться черты сходства и аналогии. Кроме того, можно предположить, что к этим процессам в ряде случаев окажется возможным применить сходный математический аппарат, примеры чему мы увидим в дальнейшем.

В истории науки подобные случаи встречаются; как на один из примеров, можно указать на формальную аналогию, существующую между законом всемирного тяготения и законом Кулона.

Прежде всего мы остановимся на рассмотрении естественных периодических структур и процессов.

ГЛАВА I

ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ

Периодичность в геологических и минералогических процессах

В геологии нередко приходится встречаться с периодическими отложениями в различных горных породах, а также в породах метаморфического происхождения. Периодические структуры можно часто наблюдать в различных почвах, песчаниках, солевых отложениях и т. д. В минералогии мы также сталкиваемся с рядом слоистых образований. Сюда относятся различного рода агаты, малахит, яшма и ряд слоистых кристаллов разнообразных минералов. Процессы периодической кристаллизации могут быть легко воспроизведены в лаборатории, и число работ, посвященных проблеме периодической кристаллизации, весьма велико. Многие геологические структуры могут быть, по видимому, объяснены при помощи периодических реакций, хотя до самого последнего времени взгляды на этот вопрос очень сильно расходятся. Ритмичность минералообразующих процессов в земной коре — явление довольно частое и имеет весьма большое значение для понимания морфологии минералов, сложения и структуры различных руд и горных пород.

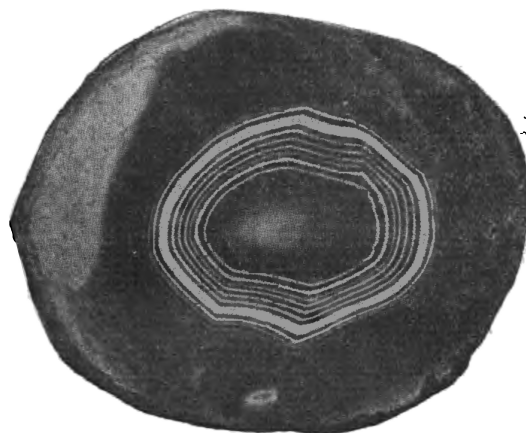


Рис. 1. Агат
[по Сюзанне Вейль]

В основном ритмические и периодические структуры можно попытаться подразделить на следующие типы:

1. *Агаты* — ритмические структуры, образовавшиеся при процессах диффузии в высыхающих гелях (рис. 1).
2. *Яшмы* — ритмические структуры, образовавшиеся в агрегатах мельчайших кварцевых частиц.
3. *Малахиты* — ритмическая седиментация. Лучисто-периодические структуры.
4. *Крокидолит* — периодическая кристаллизация. Зонарная кристаллизация плагиоклазов, связанная с изменением состава изоморфной смеси.

5. *Сталактиты* — периодические натечные образования.

6. *Рудные жилы* — параллельно-ленточная текстура, обусловленная закономерной последовательностью отложений, выполняющих трещины (рис. 2).

7. *Параллельно-ленточная структура* — в почвах, песке и глинах. Например, ленточные глины ледникового возраста. Периодическая седиментация.

8. *Внутренняя зонарность* в кристаллах. Зоны расположены параллельно граням кристалла (рис. 3). Встречается в кристаллах кварца, кальцита, турмалина, флюорита, барита.



Рис. 2. Джаспеллит. Таганрог
[от П. А. Ребиндера]

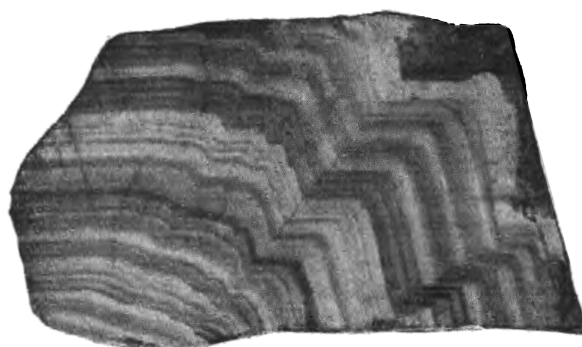


Рис. 3. Зонарность кальцита. Крым
[от П. А. Ребиндера]

9. *Лучистые структуры* — ориентированное осаждение астрофиллита по эпимагматиту, так называемый корронит. Объемные радиально-лучистые структуры могут быть получены как из расплавов, так и из растворов. Продольно-поперечные структуры — асбест.

Нередко приходится встречаться с минералами и горными породами, которые нельзя отнести к одному определенному типу, так как в них имело место сочетание или последовательное протекание нескольких из описанных выше процессов. Среди магматических ритмических процессов можно указать на зонарность плагиоклазов как интрузивных, так и эффузивных магм. Сюда же относится зональность авгитов, лейцита, нозеана, гаюина, сфена, циркона, корунда и других минералов. С ритмичностью мы встречаемся также в шаровых структурах диоритов, в сферолитовых структурах порфиоров. Шаровые структуры изверженных пород изучались, например, Левинсон-Лессингом [608].

Значительное количество ритмических структур встречается также в пегматитах и пневматолитах как в целом, так и в отдельных их составных частях — кристаллах кварца, мусковита, турмалина, апатита, флогопита, аквамарина, ортита и др.

Ритмические процессы часто встречаются также в области контактов и гидротермальных жил с характерным конкреционным строением. Периодические структуры встречаются у гранатов, диопсида, везувиана, вилюита, пшинелей, флюорита, барита, кальцита, сфалерита (так называемая бурундучья руда).

Продукты в зоне выветривания также имеют периодическую структуру. Таковы наслоения сталактитов, сталагмитов (Туя-муонь), кальцита, «годовые» наслоения каменной соли, слоистость малахита, лимонита и т. д.

В особенности подробно изучалась периодическая структура агатов.

Первые попытки объяснения периодической структуры агатов относятся еще к XVIII в. и к началу XIX в. Особенно подробно на структуре агатов останавливался в своих работах Лизеганг [298, 306], опубликовавший по этому вопросу ряд статей в специальных журналах и написавший несколько монографий.

По теории Лизеганга, подтвержденной его опытами искусственного образования агатов, слоистое строение этих минералов и им подобных объясняется процессами диффузии различных солевых растворов, реагирующих между собой с образованием осадка. Агаты, вероятно, возникли спустя длительный промежуток времени после затвердевания той породы, внутри которой они находятся и с которой, повидимому, не связаны генетически.

Горячие ключи приносили растворы кремнекислых соединений, которые отлагались в пустотах горных пород. Эти растворы с течением времени превращались в гели, постепенно терявшие воду при переходе в твердое состояние.

Происхождение различных окрашенных наслоений в агатах Лизеганг объясняет образованием соединений двухвалентного железа, придающего черную или зеленую окраску, и трехвалентного железа — бурую и красную окраски.

Самый трудный вопрос теории образования агатов — это вопрос о проникновении соединений железа через горные породы внутрь геля кремневой кислоты.

Согласно Неггерату [655], растворы соединений железа проникали в гель через особые «каналы втекания». Однако опыты Лизеганга, давшего почти исчерпывающую теорию образования агатов, показали, что этих каналов на самом деле не существует. Каналы, которые хорошо видны на образцах агата, в действительности кажущиеся. Лизеганг приготовил периодические наслоения хромата серебра в желатине, имитирующие «каналы втекания» агатов (рис. 4). Эти каналы, по Лизегангу, объясняются взаимодействием нескольких полей диффузии. Предложенное Лизегангом объяснение вызвало ряд возражений, так как оно находилось в противоречии с принятыми ранее представлениями об образовании агатов путем

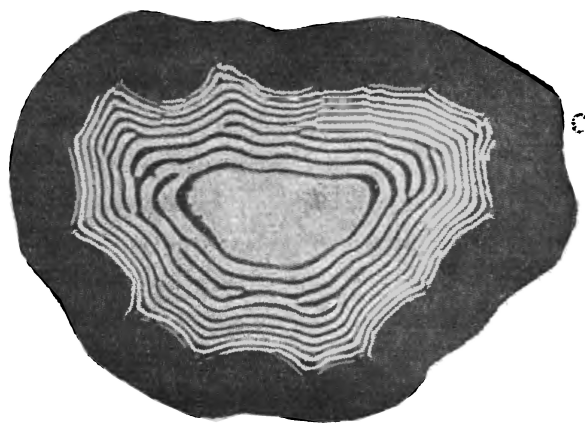


Рис. 4. Искусственный агат. Диффузия в желатину, содержащую $K_2Cr_2O_7$,

[по Р. Э. Лизегангу]

последовательного отложения слоев халцедона. Согласно этим представлениям на стенках полостей в эффузивных породах постепенно, слой за слоем, отлагается халцедон, выделяющийся из водных растворов и проникающий в полость через отдельные проводящие каналы.

О. Рейс [665] несколько видоизменил эту теорию: водные растворы проникают в полость путем пропитывания наружных стенок и постепенно откладывают халцедон внутри полости, занятой к этому времени частично водными растворами, а частично скопившимися там газами. Измерения К. Яблжинского [222] показали, что расстояния между наслоениями в агатах в основном соответствуют закономерности, наблюдаемой для колец Лизеганга.

Исследования проф. П. П. Пилипенко [655] привели его к выводу, что гипотеза секреторного отложения халцедона как будто бы лучше отвечает наблюдениям над природными агатами. Диффузионная гипотеза, по его мнению, не в состоянии объяснить ряд фактов. Отсюда, однако, не следует, что диффузионная гипотеза неприменима к природным процессам вообще, наоборот, необходимо предположить, что слоистые расположения пигмента, часто наблюдаемые в таких породах, как опоки, глины, кремни и т. п., находят наилучшее объяснение именно в процессах диффузии. Обычно в этих случаях полосатость относится к сильно дисперсным, почти коллоидальным породам, и, кроме того, пигмент, обуславливающий полосатость породы, не вызывает разделения ее на морфологически обособленные слои. Что касается явления вторичной диффузионной полосатости, то оно наблюдается и у агатов, но редко.

Рассмотрение ритмических явлений в земной коре позволяет думать, что причины ритмичности могут быть весьма разнообразны. Могут встречаться процессы отложения, периодические реакции, периодическая кристаллизация, периодические изменения электрических зарядов, температуры и т. д. Так, по наблюдениям Г. Беккера [496], при охлаждении магмы, выполняющей трещины, так называемые «симметричные жилы», происходят процессы ритмической кристаллизации. Аналогичная теория выдвинута Э. Рейнигом [666]. Другие исследователи видят причину ритмической кристаллизации в колебаниях электрического или теплового режима раствора, в котором идет кристаллизация. Э. Гатчек с сотрудниками [175—178] получил периодические структуры золота в гелях кремневой кислоты и указал, что подобным же образом можно объяснить образование прослоек золота в природном кварце. В случае золота нужно иметь в виду эндогенные, перигенные и экзогенные реакции. Образование отложений золота в конгломератных пластах наблюдалось Кингсом и Ланей. Восстановление до металлического золота производится, вероятно, или органическими веществами или пиритом. М. Ватанабе [472а] с этой же точки зрения изучил периодические осадки сульфидов различных металлов. В. Тарр [454] описал наслоения гидроокиси марганца в риолитических туфах. Другие авторы подобным же образом объясняют образование различно окрашенных зон в горных породах. В ряде случаев у кристаллов наблюдается так назы-

ваемая «мозаическая структура». Мозаичные кристаллы изучались, например, Ф. Цвикки [762]. и др.

Периодическая кристаллизация в искусственных условиях наблюдается для многих веществ, и этот вопрос будет нами изложен подробнее ниже. Здесь только укажем, что в минералогии периодическая кристаллизация известна, например, для двойников аметиста, хлористого калия и др.

В. Тейлор и Дж. Уест [455] установили, что хондродиты состоят из чередующихся слоев гидрата окиси магния и силиката магния. Коллоидные частички некоторых зольей, например, трехокси вольфрама, согласно Г. Цохеру и К. Якобсону [481], состоят из параллельных пластинок. Р. Гартман и Р. Диккей [563] описали периодические отложения силикатов железа и магния в озерных железных рудах, получающихся при медленной диффузии растворов, содержащих соли двухвалентного железа, через гели силикатов. Наслоения получают различной толщины и разделены промежутками, состоящими из силикатов. Авторы считают, что таким образом можно объяснить структуру многих руд. Тот же Гартман, совместно с сотрудниками [564], объясняет периодичность в малахите по аналогии с образованием колец Лизеганга, считая, что здесь имеют место наслоения основного карбоната меди. По его мнению, в ряде других рудных жил такие процессы являются причиной образования периодических наслоений. Д. Чендок [512] описал ритмические наслоения горизонтального и концентрического типов в песчаниках, состоящие из окислов железа, лимонита и т. д.

Кен-Суговара [583] получил наслоения гидрата окиси железа в диатомовом иле из оз. Гаруна (Япония). Автор считает, что такие процессы идут в естественных осадочных породах и вызывают в них образование наслоений.

А. М. Кузнецов¹ в химической лаборатории Камгэсстроя изучил вопрос о генезисе волокнистого гипса в осадочных породах Кунгурского яруса на р. Каме. Изучение содержащих гипс пород, доломитов, мергелей и др. имеет важное практическое значение. Детальное изучение содержания гипса в толще мергелей и доломитов показало, что концентрация гипса изменяется по вертикали не постепенно, а периодически, давая несколько максимумов и минимумов. Интересно отметить, что волокнистый гипс (на фоне общей периодичности изменения концентрации сульфата кальция в толще породы по вертикали) дает еще ряд малых периодов (около 200), в основном залегающих горизонтально. Замечательной особенностью прожилок гипса является то, что поверхности их зальцбандов после отрыва от вмещающей породы совпадают, будучи сложены вместе. Слои гипса на контактных поверхностях несут негативный и позитивный отпечатки различных искривлений в слое. Участки породы, примыкающие к прослойкам гипса сверху и снизу, оказались различными по химическому составу. Участки, лежащие выше слоя гипса, содержат больше SiO_2 и R_2O_3

¹ Частное сообщение автора.

и меньше CaCO_3 по сравнению с участками, прилегающими снизу к слою гипса. Таким образом, образование волокнистого гипса сопровождалось обеднением карбонатом кальция прилегающих сверху участков породы. Разница в среднем достигает около 7% CaCO_3 . По мнению Кузнецова, возникновение наслоений гипса (рис. 5) обуславливается ритмической реакцией при диффузии растворов в студнеобразную среду илистых осадков доисторического кунгурского моря. Явление обеднения карбонатом кальция в участках, прилегающих к гипсу, по мнению автора, указывает на кислый характер диффундировавших сульфатов.

По мнению Ф. М. Шемякина, ритмическое отложение гипса в толще мергелей можно было бы скорее объяснить ритмическим растрескиванием в результате синерезиса илистой массы, с последующим заполнением обра-

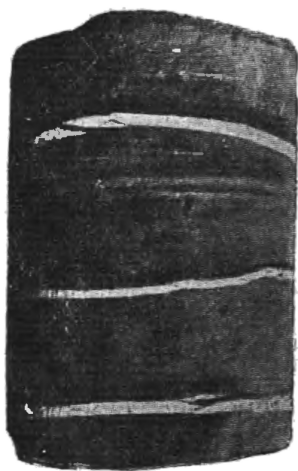


Рис. 5. Прослойки волокнистого гипса в мергеле. Кама

[от А. М. Кузнецова]

зовавшихся трещин солевыми растворами, при взаимодействии которых и образовался гипс. Ритмический синерезис был осуществлен экспериментально в лабораторных условиях Шемякиным.

В Бретани и других местах наблюдается закономерное чередование слоев кремня и чистого белого мела. Это пробовали объяснить возвращающимся колебанием в составе седиментирующего вещества. Лизеганг считает, что подобное явление можно было бы объяснить проникновением растворенной кремневой кислоты или растворенного силиката в достаточно однородный седимент карбоната кальция с последующими ритмическими выделениями в нем.

Слоистые структуры встречаются и у ленточных глин ледникового возраста (К. К. Марков и И. Краснова [620]). Образчик такой глины с четкими наслоениями был нам любезно предоставлен С. П. Качуриным.

В связи с периодическими процессами в геохимии нужно указать на одно важное обстоятельство, которое должно сильно облегчать проникновение растворов в толщу горных пород и минералов. Наслоения в различных горных породах могут быть обусловлены наличием в этих породах сети мельчайших трещинок. Акад. В. И. Вернадский [751] подчеркивает, что земное и планетарное вещество по своему составу резко отличается от химических веществ, получаемых в лаборатории. Поэтому наши представления, полученные при работе с искусственно приготовленными веществами, должны применяться к естественным телам с большой осторожностью. Химически чистых определенных соединений на нашей планете на самом деле нет. Мы не знаем в природе ни одного твердого тела, которое не заключало бы в своем составе воду. Существует равновесие между природной водой, горной породой, природными газами и живым веществом. Капиллярная вода проницает всю массу горных пород в трещинах, имеющих в каждой породе. В этих трещинах образуются водяные плен-