

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

К защите допускаю:

Зав. кафедрой НХ,

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_ Э.П. Суровой

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2007 г.

Дипломная работа

защищена с оценкой

«\_\_\_\_\_»

Декан ХФ, д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_ В.Я. Денисов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2007 г.

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

(дипломная работа)

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_ Т.А. Ларичев

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2007 г.

Дипломник:

\_\_\_\_\_ А.Б. Демлер

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2007 г.

Кемерово 2007

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и содержит 46 страниц, 28 рисунков, 1 таблицу, 20 литературных ссылок.

Данная работа посвящена процессу периодической кристаллизации, изучению явления Лизеганга. Установлению условий, для получения чёткой контрастной картины образования колец, исследованию возможности управления распределением осадка, изучению взаимосвязи между процессами массовой кристаллизации и осадка в структурах Лизеганга.

Была разработана методика регистрации периодических колец, выявлены условия, обеспечивающие формирование чёткой картины распределения осадка, доказано, что формирование регистрируемых структур Лизеганга на основе бихромата серебра в желатиновом слое протекает в узком интервале концентраций внешнего и внутреннего растворов

Изучены особенности распределения материала осадка при формировании периодических структур на основе бихромата серебра. Показана недостаточность теорий пред- и постзародышеобразования для объяснения комплекса явлений, связанных с формированием структур Лизеганга.

Результаты дипломной работы были доложены на конференциях.

## СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ .....	2
СОДЕРЖАНИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1. Общие подходы к описанию процессов массовой кристаллизации .....	7
1.2. Явление периодического осаждения .....	8
1.2.1. Основные закономерности распределения осадка в ходе периодического осаждения .....	9
1.2.2. Существующие теоретические модели .....	10
2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	16
2.1. Аппаратура и методики экспериментов .....	16
2.1.1. Методика исследования периодического осаждения с одномерным распределением продуктов реакции .....	16
2.1.2. Методика исследования периодического осаждения с двумерным распределением продуктов реакции .....	18
2.2. Химические вещества и реактивы .....	18
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	20
3.1. Выявление оптимальных условий для формирования регистрируемых колец Лизеганга .....	20
3.1.1. Определение оптимальной концентрации желатины в экспериментах с чашкой Петри .....	20
3.1.2. Влияние толщины гелевого слоя на регистрацию картины распределения осадка .....	21
3.1.3. Влияние концентрации внутреннего и внешнего раствора на формирование периодических структур .....	23
3.1.4. Влияние на конфигурацию полос осаждения формы исходной границы раздела гель-раствор .....	25

3.1.5. Общие закономерности периодического осаждения бихромата серебра в гелевом слое .....	30
3.2. Влияние гелеобразующего вещества на периодическое осаждение .....	36
3.3. Исследование особенностей формирования периодических структур в системах с разными взаимодействующими компонентами и гелеобразующими веществами .....	37
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	45

## ВВЕДЕНИЕ

Явление периодического осаждения (кольца Лизеганга) с момента его открытия в 1896 г. привлекает внимание исследователей самой разной направленности. Отдельные расположенные области формирования осадка обычно возникают при диффузии концентрированного раствора соли (внешнего раствора) через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией (внутренний раствор). Возникающий в результате химической реакции осадок может располагаться в виде периодической структуры – концентрических колец, сегментов, радиальных образований.

Высказываются предположение о том, что явление Лизеганга носит общий характер и может быть реализовано для широкого круга малорастворимых веществ. Характер распределения зон осаждения в пространстве обычно подчиняется достаточно простым закономерностям. Кроме того, поскольку формирование осадка происходит в гелевой среде, то возникающая картина оказывается статичной и может быть легко зафиксирована в виде визуального изображения. Таким образом, существование данного явления даёт уникальную возможность на основании анализа информации о распределении зон формирования осадка (на макроуровне) делать заключения о характере протекания процессов диффузии ионов разного типа в геле и о массовой кристаллизации на микроуровне.

Несмотря на то, что само по себе явление периодического осаждения достаточно широко известно, детальный механизм формирования кольцевых структур в гелевой фазе остаётся предметом дискуссий. Выявление глобальных причин формирования периодичных структур позволили бы лучше понять и закономерности протекания массовой кристаллизации.

Таким образом, при проведении данной работы нами были поставлены следующие цели: установить условия, обеспечивающие формирование чёткой структуры периодического осаждения, исследовать возможность управления распределением осадка, изучить взаимосвязь между процессами мас-

совой кристаллизации и структурой распределения осадка в структурах Лизеганга.

Для выполнения поставленных задач было необходимо отработать методику получения и регистрацию периодических структур, а также исследовать возможности получения информации о закономерностях протекания процессов массовой кристаллизации по макрохарактеристикам пространственного распределения осадка.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Общие подходы к описанию процессов массовой кристаллизации

Массовой кристаллизацией называется процесс зародышеобразования и роста огромного количества малых кристаллов (порядка 1-1000 мкм) из раствора или расплава. В современной химической технологии этот процесс используют для изготовления и/или выделения из смесей соединений, образующих твердую фазу с их одновременной очисткой. Многочисленные технологические схемы, предусматривающие применение массовой кристаллизации используются в самых разных отраслях промышленного производства [1, 2].

Проблема корректного теоретического описания процесса массовой кристаллизации до настоящего времени далека от окончательного решения. Основную сложность представляет необходимость учета большого количества одновременно протекающих физических, химических и гидродинамических процессов. Схема, отражающая набор факторов, рассмотрение которых необходимо включить в теоретическую модель массовой кристаллизации, представлена на рисунке 1.1.

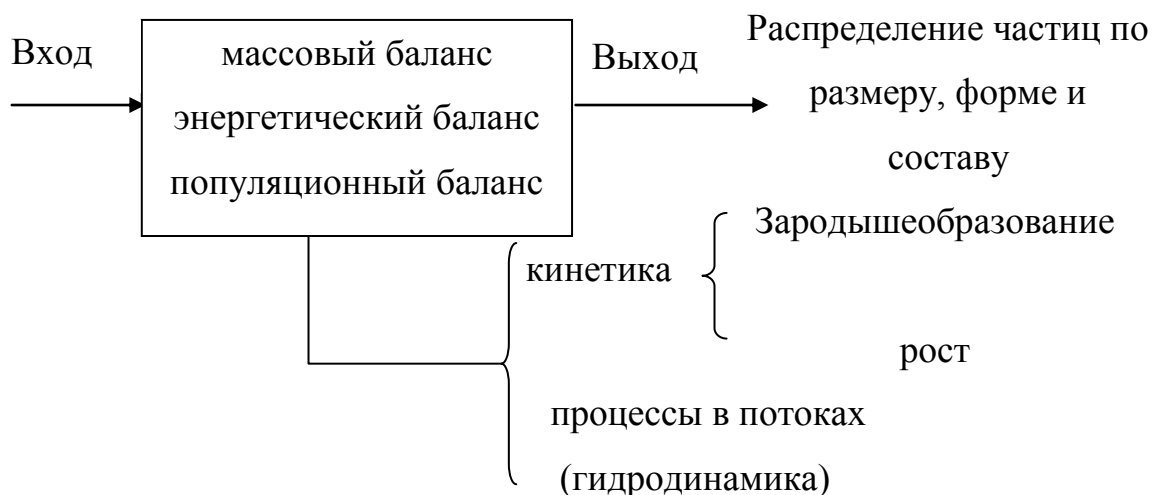


Рис. 1.1. Факторы, определяющие протекание процесса массовой кристаллизации [3]

## 1.2. Явление периодического осаждения

При массовой кристаллизации в растворе в условиях высокого пересыщения происходит одновременное формирование большого числа ультрадисперсных частиц, которые весьма энергично взаимодействуют между собой, быстро изменяя свои дисперсионные характеристики и морфологию. Это резко сужает круг методов, которые могут быть использованы при экспериментальном исследовании процессов массовой кристаллизации.

Так, традиционно используемый для изучения микрообъектов метод электронной микроскопии оказывается непригодным из-за низкой экспрессности и отсутствия возможности проводить фотосъемку *in situ*. Оптические методы, такие как турбидиметрия, являясь экспрессными, относятся к косвенным методам определения дисперсионных характеристик микрочастиц и требуют специальной математической обработки результатов измерений.

В идеале, исследуемая система должна отражать на макроуровне особенности протекания в ней массовой кристаллизации. С этой точки зрения, перспективным методом исследования закономерностей массовой кристаллизации может быть использование явления периодической кристаллизации (формирования колец Лизеганга) [4].

В 1896 г. Лизеганг обнаружил, что если каплю концентрированного раствора нитрата серебра поместить в слой желатина, содержащего разбавленный раствор дихромата калия, то образующийся темно-красный осадок дихромата серебра располагается в желатиновом слое не однородно, а в виде концентрических колец, с постоянно увеличивающимся пространством между ними [5]. С тех пор многие исследователи пытаются с помощью различных теорий объяснить подобные ритмические структуры. На рисунке 1.2 представлен пример картины распределения осадка бихромата серебра, образовавшейся при периодическом осаждении в гелевом слое.





Рис. 1.2. Внешний вид колец Лизеганга (эксперимент с использованием чашки Петри)

### ***1.2.1. Основные закономерности распределения осадка в ходе периодического осаждения***

Одной из интригующих особенностей колец Лизеганга является то обстоятельство, что два основных параметра: расстояния от места старта до места возникновения  $n$ -ного кольца ( $x_n$ ) и время возникновения этого кольца ( $t_n$ ) описываются достаточно простыми математическими законами [6].

Во-первых, положение  $n$ -ой полосы  $x_n$  пропорционально  $\sqrt{t_n}$ , где  $t_n$  – время, проходящее до появления полосы. Это так называемый временной закон. Во-вторых, положения  $x_n$  обычно образуют геометрические серии (пространственный закон):  $x_n \rightarrow Q 1 + p^n$ , для достаточно больших величин  $n$ . Величина  $p > 0$  называется пространственным коэффициентом, а величина  $Q$  – амплитудой пространственного закона. Кроме того, обычно и ширина  $w_n$  наблюдаемой полосы увеличивается с ростом  $n$  и подчиняется закону ширины  $w_n \sim x_n^\alpha$ , где экспонента  $\alpha$  близка к 1.

К сожалению сам пространственный коэффициент  $p$  не является постоянной величиной, а зависит от задаваемых в эксперименте концентраций  $a_0$  и

$b_0$  внешнего (А) и внутреннего (В) растворов электролитов. Эта зависимость выражается законом Маталона-Паркера:

$$p = F \cdot b_0 + \frac{G \cdot b_0 \cdot b_0}{a_0}, \quad (1.1)$$

где F и G – функции, обратно пропорциональные своим аргументам.

Уже в ранних экспериментах Лизеганга было установлено, что оптимальные условия для образования кольца или полосы создаются, когда исходная концентрация внешнего электролита  $C_0(A)$  много больше (лучше - на несколько порядков), чем исходная концентрация внутреннего электролита  $C_0(B)$ . Обычно эксперименты Лизеганга проводят в области  $10 C_0(B) \leq C_0(A) \leq 200 C_0(B)$  [5].

Было также установлено, что ширина самой полосы осадка увеличивается в следующих случаях [7]:

1. При понижении исходной концентрации диффундирующего (внешнего) электролита;
2. При увеличении концентрации внутреннего электролита;
3. При увеличении концентрации гелеобразующего вещества.

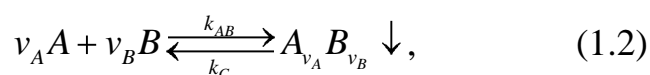
### *1.2.2. Существующие теоретические модели*

Теории, объясняющие явление Лизеганга могут быть классифицированы как теории процессов пред- и постзародышеобразования [8]. Первые предполагают, что продукт реакции прямо превращается в осадок в том месте, где локальная концентрация продукта достигает некоторого порогового значения. Этот процесс можно представить схемой  $A+B \rightarrow D$ , где D - осадок. В соответствии со вторым сценарием, А и В реагируют с образованием нового компонента С, который представляет собой подвижную коллоидную систему (дисперсию). Когда локальная концентрация дисперсии достигает некоторого предельного значения, происходит зародышеобразование, ультрадисперсные частицы С укрупняются и становятся неподвижными частицами D.

Таким образом, процесс может быть изображен в следующем виде:  
 $A + B \rightarrow C \rightarrow D$ .

Самой известной теорией, объясняющей процесс образования колец Лизеганга, является теория пересыщения Оствальда, которая относится к теориям предзародышеобразования [9]. Она, безусловно, самая простая и старейшая из существующих моделей. В соответствии с ней, диффузия электролита А в гель, пропитанный электролитом В формирует слой пересыщенного раствора около начальной границы между ними. Считается, что осаждение продукта реакции происходит только тогда, когда превышена критическая степень пересыщения. Образовавшаяся полоса кристаллов служит активным участком для дальнейшего отложения материала (т.е. роста кристаллов), за счет диффузии ионов из соседних областей. Как следствие, в истощенном участке геля рядом с первой полосой осадка образование осадка становится невозможным. Так как электролит А продолжает диффундировать глубже в гель, содержащий электролит В, то второй слой пересыщенного раствора формируется вне первой полосы. Таким образом, генерируется вторая полоса осадка кристаллов, и так далее.

Эта модель предсказывала возникновение периодического осадкообразования для любой химической реакции вида:



если для начала фазообразования (выпадения осадка) требуется создание высокого пересыщения. Для математического описания явления Лизеганга с позиций Оствальда достаточно решить систему дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - k_{AB} a^{v_A} b^{v_B} \theta - k_{SP} a^{v_A} b^{v_B} + k_C C \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - k_{AB} a^{v_A} b^{v_B} \theta - k_{SP} a^{v_A} b^{v_B} + k_C C \quad (1.4)$$

где  $a$  - концентрация  $[A]$ ;  $b$  - концентрация  $[B]$ ;  $c$  - концентрация  $A_{v_A} B_{v_B}$ ;  $D_i$  - коэффициент диффузии  $i$ -го компонента;  $\theta$  - функция Хэвисайда (производная от  $\delta$  функции Дирака);  $k_{sp}$  - величина критического пересыщения.

Однако для данной системы уравнений строго математического решения пока не получено. В то же время качественное рассмотрение модели Оствальда показывает, что образование осадка должно происходить, скорее всего, в виде сплошной зоны, ширина которой будет монотонно увеличиваться [8].

Эти трудности заставили ряд авторов высказать предположения о том, что кольца Лизеганга являются визуальным проявлением волн Де-Бройля, длина которых равна как раз 1-3 см для катионов  $Ag^+$ , движущихся в желатиновом геле со скоростью примерно 1 мм/час [10]. Разумеется, эта идея не выдерживает никакой критики, так как 1 мм/час – это скорость смещения фронта диффундирующих ионов серебра, а собственная скорость этих ионов при нормальной температуре составляет 100-200 м/с.

Попытки решения системы уравнений (1.3-1.4) были предприняты рядом авторов [11], однако, полученные в этих работах результаты были в последствии признаны некорректными из-за использования недопустимых упрощений [8]. В последнее время неоднократно предпринимались усилия по доработке математического аппарата модели Оствальда, чтобы улучшить ее прогностическую способность и степень соответствия экспериментальным результатам.

Проблемы возникают не только с теоретическим объяснением возникновения структур Лизеганга. Многочисленные эксперименты, проводимые исследователями во всём мире, выявили ряд фактов, которые не могут найти удовлетворительного объяснения в рамках модели Оствальда [5]. Все это привело к появлению новых теоретических моделей периодического осаждения, в которых основная роль отводится процессам, протекающим уже после формирования частиц новой фазы – модели "постзародышеобразования".

В качестве фактов, подтверждающих данную модель, обычно указывают на то, что:

1. Предварительное размещение продукта осаждения по всему внутреннему электролиту в присутствии геля, или, тем более, в его отсутствии не препятствует формированию периодических структур.

2. Когда в геле смешиваются эквивалентные количества реагентов, с образованием коллоидного продукта, то последующее прохождение раствора сильного электролита, диффундирующего через гель, приводит к флокуляции и формированию полос.

3. Существующая зависимость образования колец от типа и чистоты используемого гелеобразующего компонента труднообъяснима в рамках теории пересыщения, но легко объясняется влиянием этих условий на коагуляцию микрочастиц.

4. Вещества, которые могут быть пептизированы в присутствии желатины, формируют кольца; те, которые не могут быть пептизированы, не формируют никаких колец.

5. На местоположения колец влияет сила гравитации, указывая на роль в процессе формирования колец Лизеганга коллоидных частиц с радиусом, равным, по меньшей мере, 25 нм [5].

Однако в вопросе о том, каким именно образом происходит формирование периодических структур в коллоидной модели, среди учёных тоже нет единого мнения. Наиболее простое объяснение заключается в том, что образующиеся ультрадисперсные коллоидные частицы имеют возможность перемещаться в геле и их перемещение оказывается упорядоченным под действием внешнего электролита [12]. В результате происходит формирование фронта движущихся коллоидных частиц, концентрация которых растёт. При достижении концентрации выше критической начинаются быстрые процессы агрегации, приводящие к появлению визуально регистрируемых частиц, то есть полосы отложения осадка.

В этой модели слабым местом является вопрос о потенциальной подвижности коллоидных частиц в гелевой фазе. Наблюдаемое быстрое распространение картины кольцеобразования не слишком хорошо соотносится с данными о скорости броуновского движения коллоидных частиц. Для устранения этого противоречия была предложена гипотеза о том, что движущийся фронт внешнего электролита обеспечивает направленное смещение коллоидных частиц, что позволит двигаться им со скоростями сопоставимыми со скоростью роста ионов [5]. Однако данный вариант увеличения подвижности довольно крупных коллоидных частиц, да ещё в гелевой фазе представляется маловероятным.

Другой вариант описания процесса периодического осаждения, связан с попытками, представить первоначально образующуюся коллоидную систему в качестве диссипативной структуры по Тьюрингу-Пригожину [13]. Однако конкретный механизм образования структурированных осадков остаётся неизвестным и в этом случае, поскольку неясно, каким образом возникает неоднородность в итоговом распределении материала осадка [14]. Делаются попытки объединения моделей пред- и постзародышеобразования, в которых возникновение периодических структур объясняют протеканием автокаталитического роста коллоидных частиц за счёт созревания по Оствальду в условиях неоднородного распределения ионов в окружающей среде [15].

Хотя наличие геля не является принципиальным для получения зонного осаждения, как было показано вскоре после открытия этого явления, но его наличие может повлиять на детали процесса формирования структуры осадка. Зоны могут образовываться даже в твёрдой или газовой фазе; они также были обнаружены на микрометровом масштабе в набухающих в воде полимерных плёнках. В некоторых минералах также проявляется пространственный ритм, который может возникать образованы при диффузии солей через гелеподобную матрицу; некоторые биологические и биомедицинские структуры образуются сходным образом [16].

К сожалению практически все имеющиеся на данный момент теории недостаточно хорошо описывают совокупность имеющихся экспериментальных результатов [14]. В научных публикациях встречаются многочисленные сообщения о выявленных отклонениях от установленных закономерностей распределения материала при периодическом осаждении. В ряде случаев расстояние между полосами снижается по мере увеличения расстояния от зоны контакта растворов. В некоторых исследованиях показано существование вторичной структуры периодического осаждения [17]. Очень часто, в одних и тех же условиях эксперимента, наблюдаются радиально расположенные пустоты или зигзагообразные дислокации кольцевых структур, спирали или геликоиды вместо сети колец или полос. Макроскопические периодические структуры могут возникать из раствора электролита в отсутствии любых неоднородных полей, таких как градиент концентрации или температуры.

В последнее десятилетие ряд авторов изучали эффект внешних полей на структуру и эволюцию полос осаждения. Для этих целей были использованы электрические и световые поля [18, 19]. Другие недавние работы фокусировались на деталях морфологии периодических структур с использованием микроденситометров и микроскопов для выявления свойств движущегося фронта зародышеобразования, или установления последовательностей зон мутности, в которых в последствии происходит формирование осадка.

В ходе ряда экспериментов по исследованию эволюции структур Лизеганга, наблюдалось превращение широких полос осаждения (ширина 4 мм), расположенных относительно далеко от начальной точки контакта электролитов, в более узкие полосы. На границах области осаждения рост частиц происходил более быстро, чем в центре, причем никакого уменьшения концентрации материала осадка в пространстве между полосами зафиксировано не было. Наличие подобных труднообъяснимых фактов и сложности, возникающие при попытке описания эффекта Лизеганга, позволяют понять, что формирование теоретической картины данного явления далеко от завершения [14].

## 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Аппаратура и методики экспериментов

#### 2.1.1. Методика исследования периодического осаждения с одномерным распределением продуктов реакции

Эксперименты по исследованию периодического осаждения проводились в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.1.

Сначала в пробирку наливали 10 мл 8%-ого желатинового геля, затем определенное количество бихромата калия и быстро перемешивали. Помещали пробирки в водонепроницаемый контейнер, где смесь быстро охлаждается холодной водой с температурой  $5^{\circ}\text{C}$  для гелеобразования. После застывания сверху наливали требуемое количество раствора  $\text{AgNO}_3$ . Пробирки хранили при комнатной температуре. Через определенное время при помощи планшетного сканера “Epson Perfection 660” проводили регистрацию картины распределения осадка в геле.

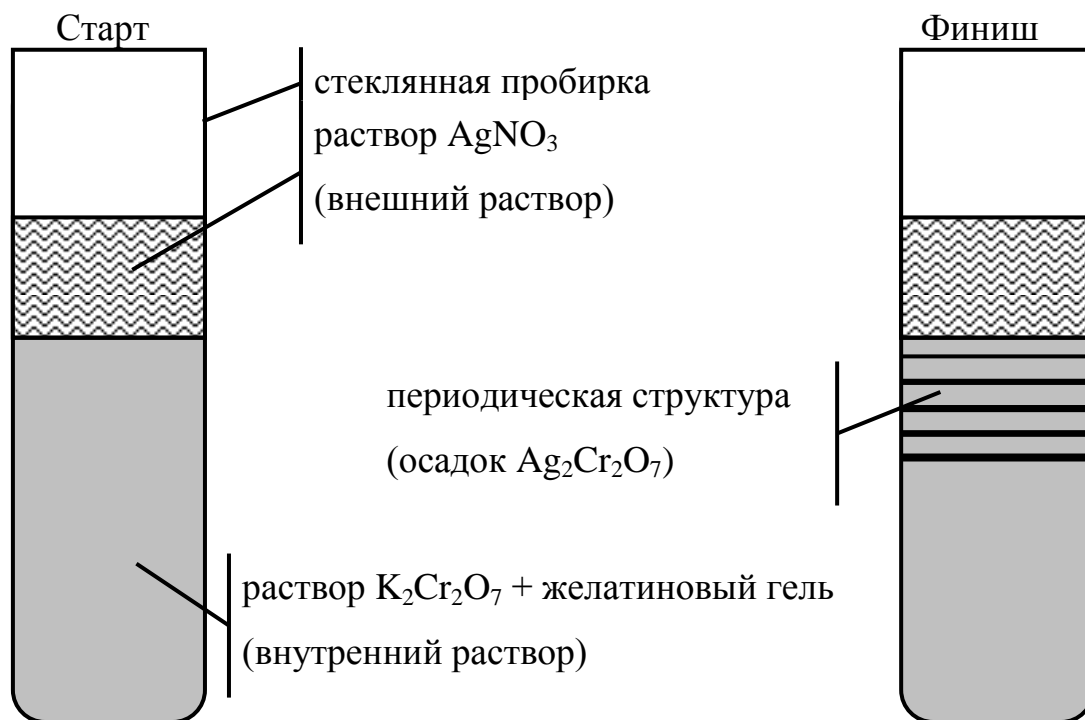


Рис. 2.1. Схема проведения эксперимента по периодическому осаждению в пробирке (одномерное распределение продуктов реакции)



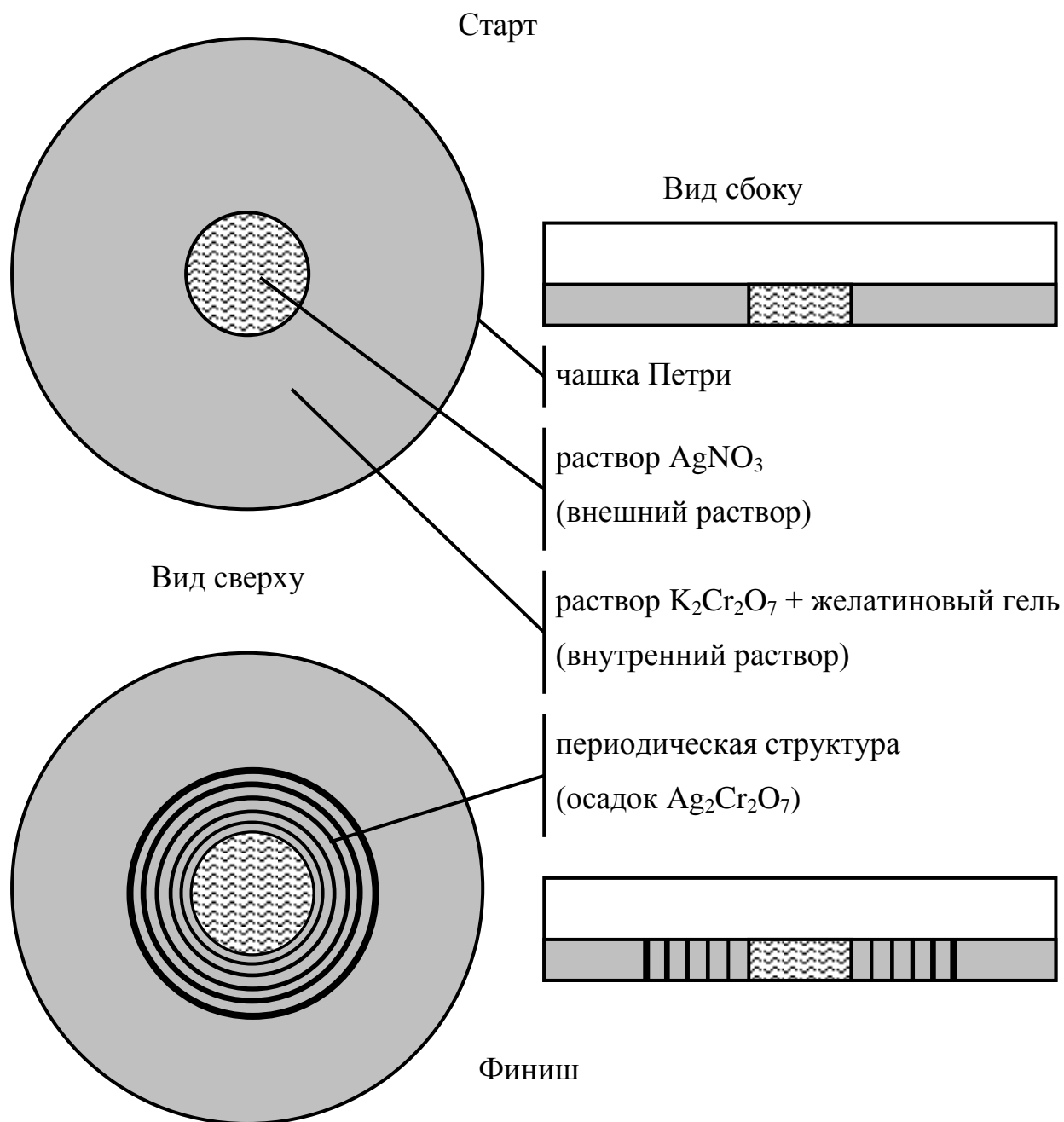


Рис. 2.2. Схема проведения эксперимента по периодическому осаждению в чашке Петри (двумерное распределение продуктов реакции)

### ***2.1.2. Методика исследования периодического осаждения с двумерным распределением продуктов реакции***

Для того чтобы провести эксперимент с образованием колец Лизеганга в двумерном пространстве, мы наливали в чашку Петри 30 мл 8%-ого желатина с различным содержанием бихромата, затем эти чашки ставили на ровную поверхность и ожидали конца процесса студнеобразования. Затем удаляли часть желатинового слоя таким образом, чтобы образовался резервуар заданной формы. В этот резервуар добавляли раствор нитрата серебра (рис. 2.2). Чашки Петри хранили при комнатной температуре. Через определенное время с использованием планшетного сканера “Epson Perfection 660” проводили регистрацию картины распределения осадка в гелевом слое.

## **2.2. Химические вещества и реактивы**

Реактивы, использованные при выполнении настоящей работы, представлены в таблице 2.1.

## Химические вещества и реактивы

реактив	квалификация	ГОСТ, ОСТ, ТУ
Серебро азотнокислое	Хч	ТУ-6-09-3670-80
Желатин фотографический инертный	-	ОСТ 6-17-421-75
Бихромат калия	Хч	ГОСТ 4220-65
Агар-агар	-	ОСТ 172-06
Гидроксид аммония	Хч	ГОСТ 4525-77
Хлорид магния	Хч	ГОСТ 4209
Нитрат свинца	Хч	ГОСТ 4236
Хлорид бария	Хч	ГОСТ 742-78
Соль Мора	Чда	ГОСТ 4208-72
Хлорид кобальта	Хч	ГОСТ 4525-77
Сульфат марганца	Хч	ГОСТ 16538-79
Хлорид никеля	Хч	ГОСТ 4038-61
Сульфат цинк	Хч	ГОСТ 4174-77

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Выявление оптимальных условий для формирования регистрируемых колец Лизеганга

##### 3.1.1. *Определение оптимальной концентрации желатины в экспериментах с чашкой Петри*

На первом этапе нами были проведены эксперименты по определению оптимальных условий, обеспечивающих формирование чёткой и контрастной картины периодического осаждения. Для этого было проведено исследование системы с двумерным пространственным распределением продуктов реакции в классической схеме формирования колец Лизеганга, основанной на использовании внешнего раствора нитрата серебра и внутреннего раствора бихромата калия в желатине. Данный выбор обусловлен достаточно хорошей изученностью системы, доступностью реактивов и способностью бихромата серебра при формировании колец Лизеганга отлагаться в виде контрастных тёмных полос.

В большинстве неспециализированных литературных источников рекомендуемый интервал концентраций желатины в качестве гелеобразующего вещества лежит в интервале 2-4% масс. Проведенные нами исследования показали, что сканирование слоев с подобной концентрации желатины приводит к плавлению геля под воздействием тепла источника света сканера (см. рис. 3.1). При этом происходит смешивание внутреннего и внешнего раствора и формирование продукта реакции непосредственно в резервуаре с внешним раствором (т.е. вне геля). Поэтому в дальнейших экспериментах был использован гель с массовой концентрацией желатины не ниже 6%.

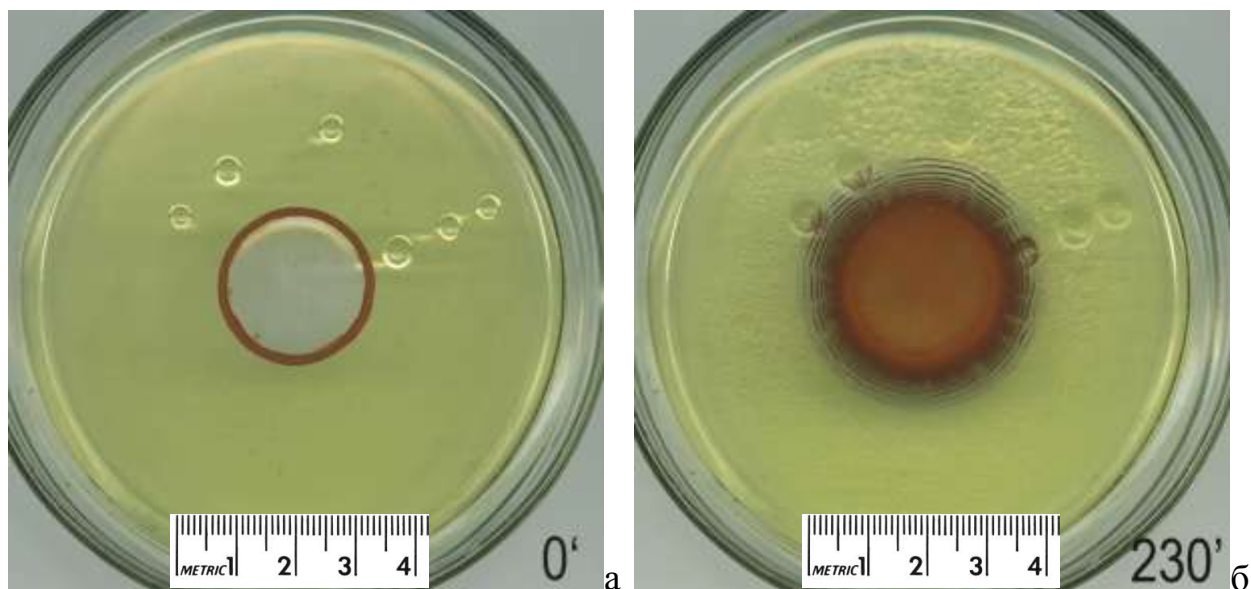


Рис. 3.1. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра на начальном этапе (а) и через 230 мин. после начала эксперимента (б).

Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3)=0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,01 \text{ M}$ ;  
концентрация желатины - 4% масс.

### ***3.1.2. Влияние толщины гелевого слоя на регистрацию картины распределения осадка***

Для получения удобного для дальнейшей обработки изображения необходимо было определить оптимальную толщину гелевого слоя в чашке Петри, обеспечивающую наилучшую регистрацию картины распределения осадка. Эксперименты проводили, варьируя количество водно-желатинового раствора. Расчет толщины слоя геля проводили на основании знания общего объема геля и геометрических характеристик используемой чашки Петри.

При использовании гелевых слоев малой толщины ( $\sim 1,5 \text{ мм}$ ) наблюдается эффективное образование периодических структур осадка, однако имеются тенденции к нарушению чёткого распределения полос, и к неконтролируемому формированию осадка на границе стекло-гель (рис. 3.2).

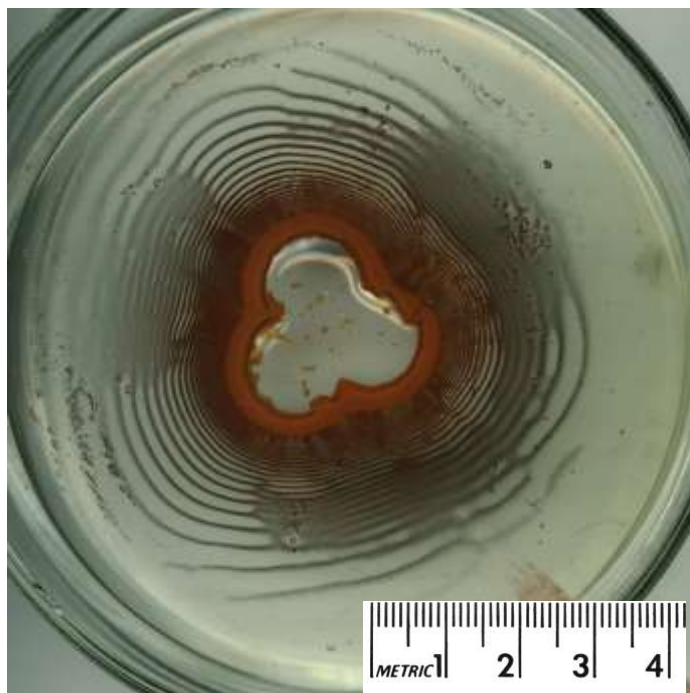


Рис. 3.2. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,015 \text{ M}$ ; концентрация желатины - 6% масс. Толщина гелевого слоя - 1,5 мм



Рис. 3.3. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,015 \text{ M}$ ; концентрация желатины - 6% масс. Толщина гелевого слоя - 5 мм

В то же время при высокой толщине слоя (около 5 мм.) происходит очень быстрое истощение внешнего раствора, следствием чего является ограниченность по размеру образующейся кольцевой структуры. Кроме того, при наличии неоднородности полосы осадка по вертикали происходит уширению регистрируемых изображений колец (рис. 3.3).

Использование слоёв, толщиной около 3 мм обеспечивает разумный компромисс с точки зрения формирования максимально чёткой и протяженной периодической структуры (рис. 3.4), поэтому слои именно такой толщины были использованы нами при дальнейших исследованиях.

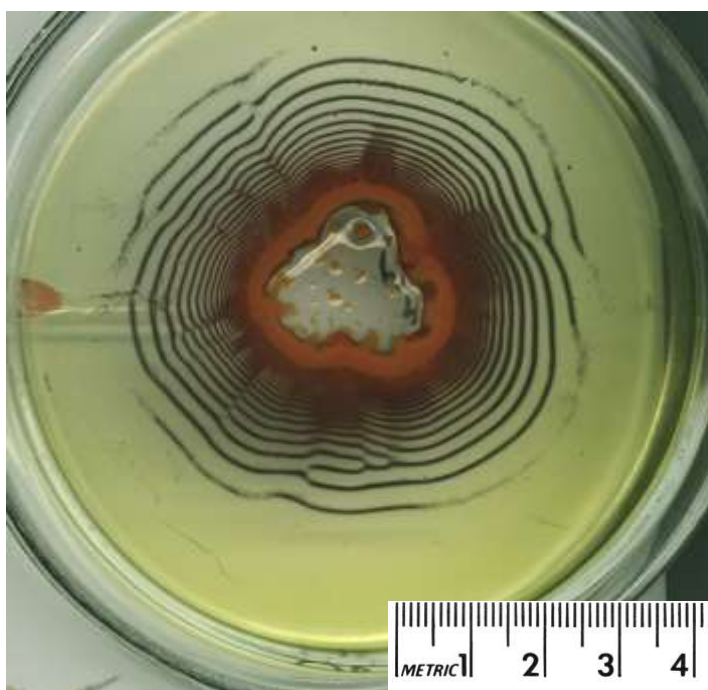


Рис. 3.4. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,015 \text{ M}$ ; концентрация желатины - 6% масс. Толщина гелевого слоя - 3 мм

### ***3.1.3. Влияние концентрации внутреннего и внешнего раствора на формирование периодических структур***

С целью выявления условий эксперимента, обеспечивающих формирование максимально четкой и контрастной картины распределения структур Лизеганга, нами была предпринята попытка, определить, возможные диапа-

зоны изменения концентраций внутреннего и внешнего растворов, а также степень влияния таких изменений на формирование кольцевых структур.

Неожиданно для себя мы обнаружили, что формирование хорошо регистрируемых отдельных полос осадка бихромата серебра происходит в достаточно узком интервале концентраций используемых растворов реагентов. При выходе за пределы этого интервала четкие периодические структуры уже не образуются (см. Рис. 3.5)

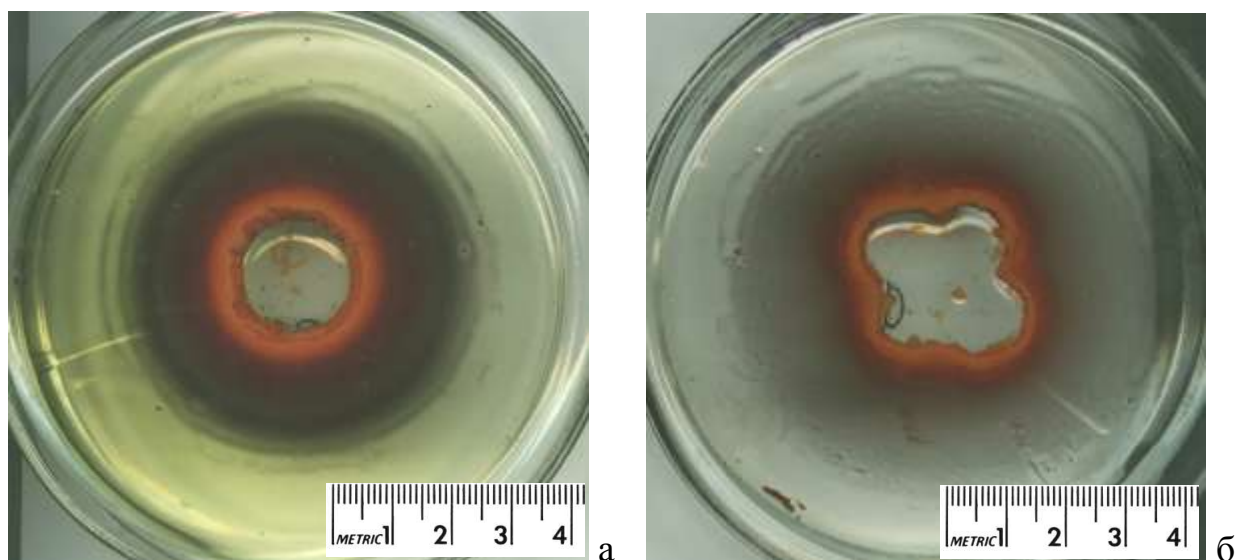


Рис. 3.5. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ M}$  (а) и  $0,005 \text{ M}$  (б); концентрация желатины - 6% масс.

Определенные ограничения на результаты эксперимента накладывает также и концентрация внешнего раствора. При использовании растворов нитрата серебра с концентрацией свыше  $1 \text{ M}$  начальная зона образования осадка в геле представляет собой протяженное и непрерывное кольцо без выраженных признаков периодичности (см. рис. 3.6а). Таким образом, формирование четко регистрируемой периодической структуры в наших экспериментах имело место при концентрациях внутреннего раствора бихромата калия порядка  $0,015 \text{ M}$  и внешнего раствора нитрата серебра  $0,5 \text{ M}$ , т.е. при соотношении  $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \approx 30$  (см. рис. 3.6б).



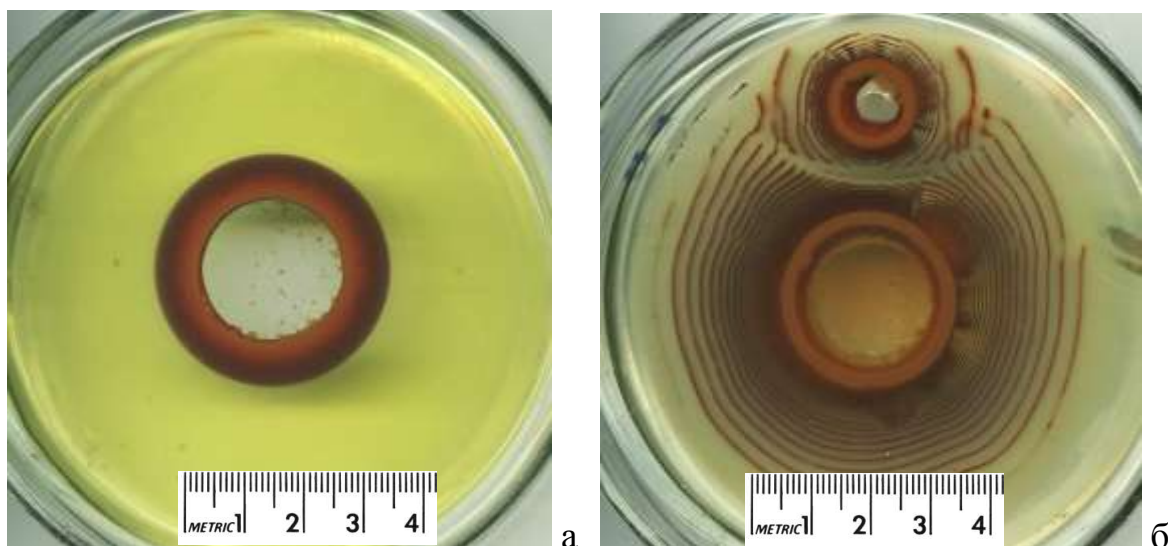


Рис. 3.6. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ М}$  (а) и  $0,5 \text{ М}$  (б),  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ М}$  (а) и  $0,014 \text{ М}$  (б); концентрация желатины - 6% масс.

#### ***3.1.4. Влияние на конфигурацию полос осаждения формы исходной границы раздела гель-раствор***

В методе с двумерным распределением осадка достаточно большие возможности для управления внешним видом структур Лизеганга открывает изменение формы границы раздела между внешним раствором и слоем геля. Нами были исследована взаимосвязь между картиной распределения периодических структур и геометрией стенок резервуара (или резервуаров) с внешним раствором.

Простейшая картина распределения колец Лизеганга достигается при использовании стенок резервуара линейной формы (см. рис. 3.7). В данном случае достаточно удобным является измерение расстояния между соседними зонами осаждения, а также ширины самих зон осаждения. Видно, что при использовании желатины большей концентрации регистрируемая картина лучшего качества и кольца видны чётче. Увеличение расстояния между соседними зонами осаждения находится в соответствии с пространственным законом формирования колец Лизеганга.

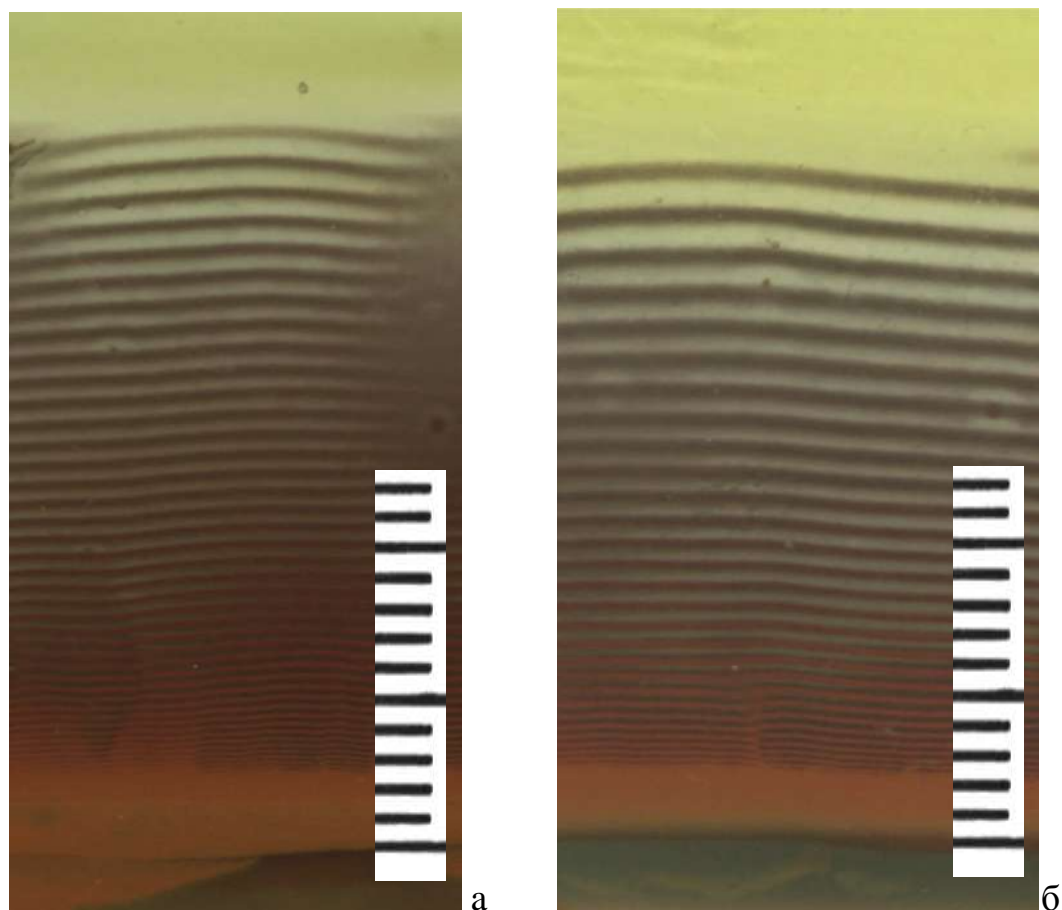


Рис. 3.7. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ M}$  (а) и  $1 \text{ M}$  (б),  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ M}$  (а) и  $0,02 \text{ M}$  (б); концентрация желатины а) 6% масс., б) 8% масс.

При использовании резервуаров сложной (нелинейной) формы картина распределения материала осадка оказывается более сложной (см. рис. 3.8). Полосы периодического осаждения на начальном этапе повторяют форму резервуара, но в дальнейшем преобладает тенденция к сглаживанию углов и постепенному переходу к симметричной круговой картине осаждения. Рассмотрение распределения осадка с большим увеличением (рис. 3.9) позволяет выявить искажения геометрической структуры зон осаждения, вызванные неоднородностью диффузионного потока внешнего реагента. Данные неоднородность можно рассматривать как аналог дислокации при искажении кристаллической структуры твердых тел.

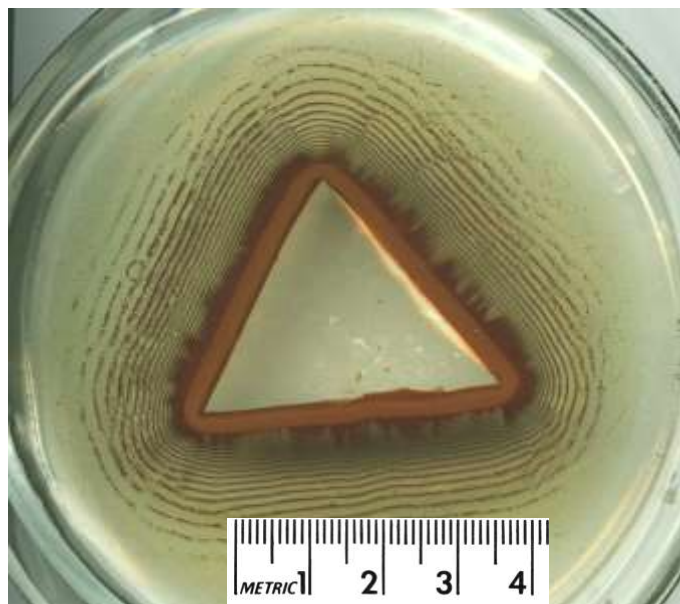


Рис. 3.8. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов:  $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс.

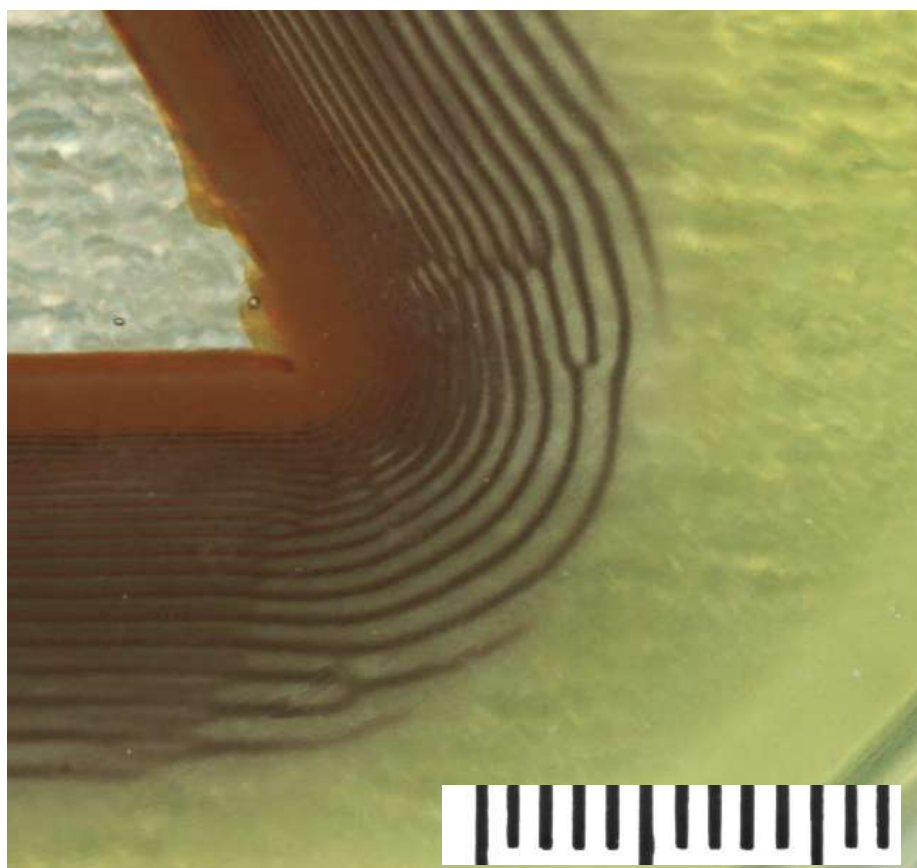


Рис. 3.9. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра при использовании резервуара треугольной формы. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс.

На рисунке 3.10 приведено изображение эксперимента с использованием круглого резервуара для внутреннего раствора. В данном случае картина распределения осадка предельно проста, и строго повторяет форму исходного резервуара, а образующиеся зоны осаждения симметричны и практически лишены искажений начиная с самого начального периода их формирования.

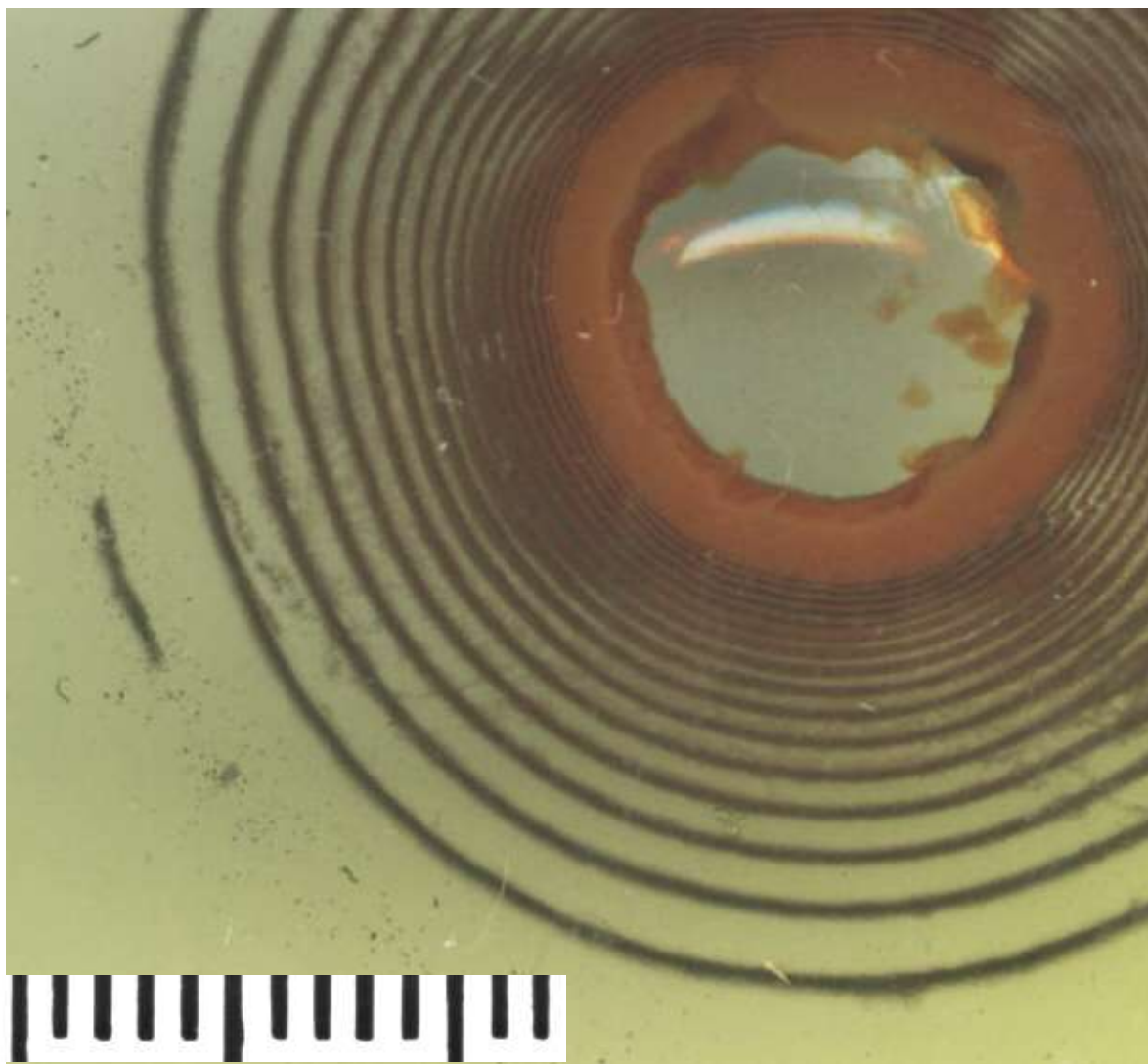


Рис. 3.10. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0.5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс.

Интересная картина распределения осадка возникает при взаимодействии двух и более фронтов реакции. На рисунке 3.11 показаны результаты эксперимента с двумя круговыми резервуарами с внешним раствором. Мож-



но видеть, что в этом случае возникает зона свободная от осадка как раз в области встречи двух диффузионных фронтов. Отсутствие регистрируемого визуально бихромата серебра в этой области может указывать на существенную роль процессов диффузии внутреннего реагента при возникновении периодических структур. Протяженность данной зоны в условиях нашего эксперимента составляет примерно 3 мм.

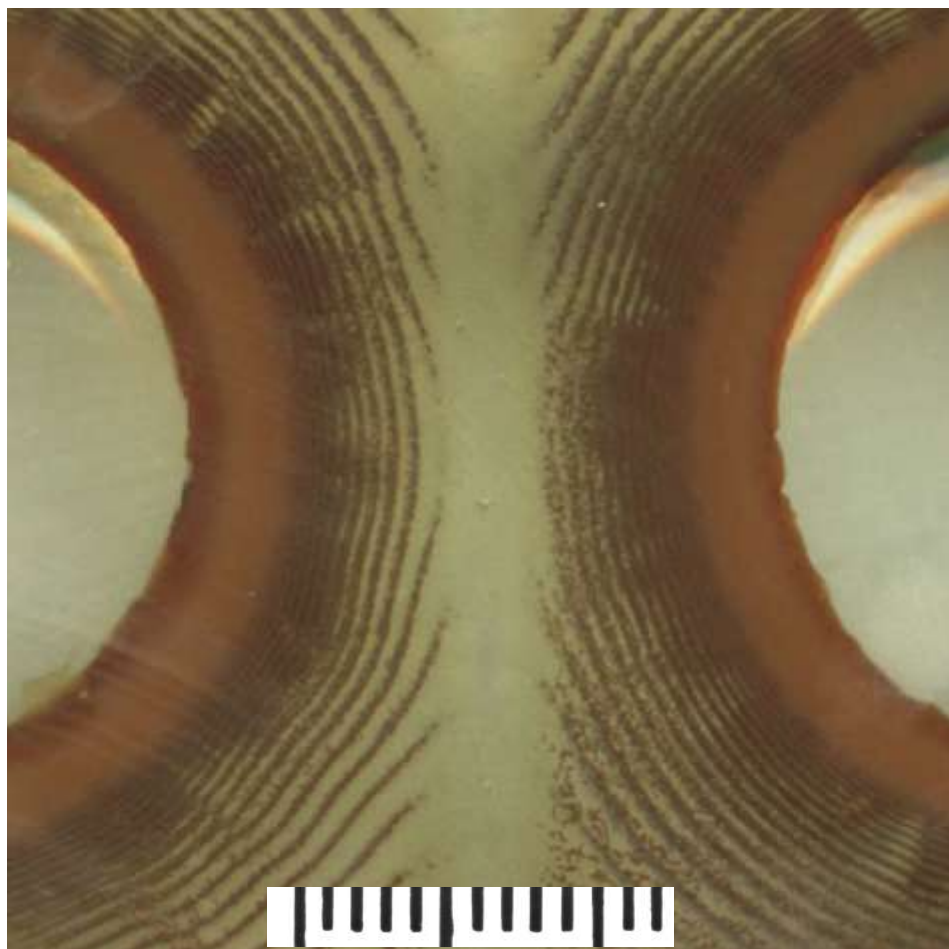


Рис. 3.11. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0.5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины - 6% масс.

Эксперименты в чашке Петри обладают богатыми возможностями по воздействию на картину распределения осадка. В качестве искажающих факторов могут быть использованы резервуары разной формы, содержащие

внешний раствор, внутренний раствор, либо пустые. Пример возникающей при этом сложной структуры зон осаждения представлен на рисунке 3.12.

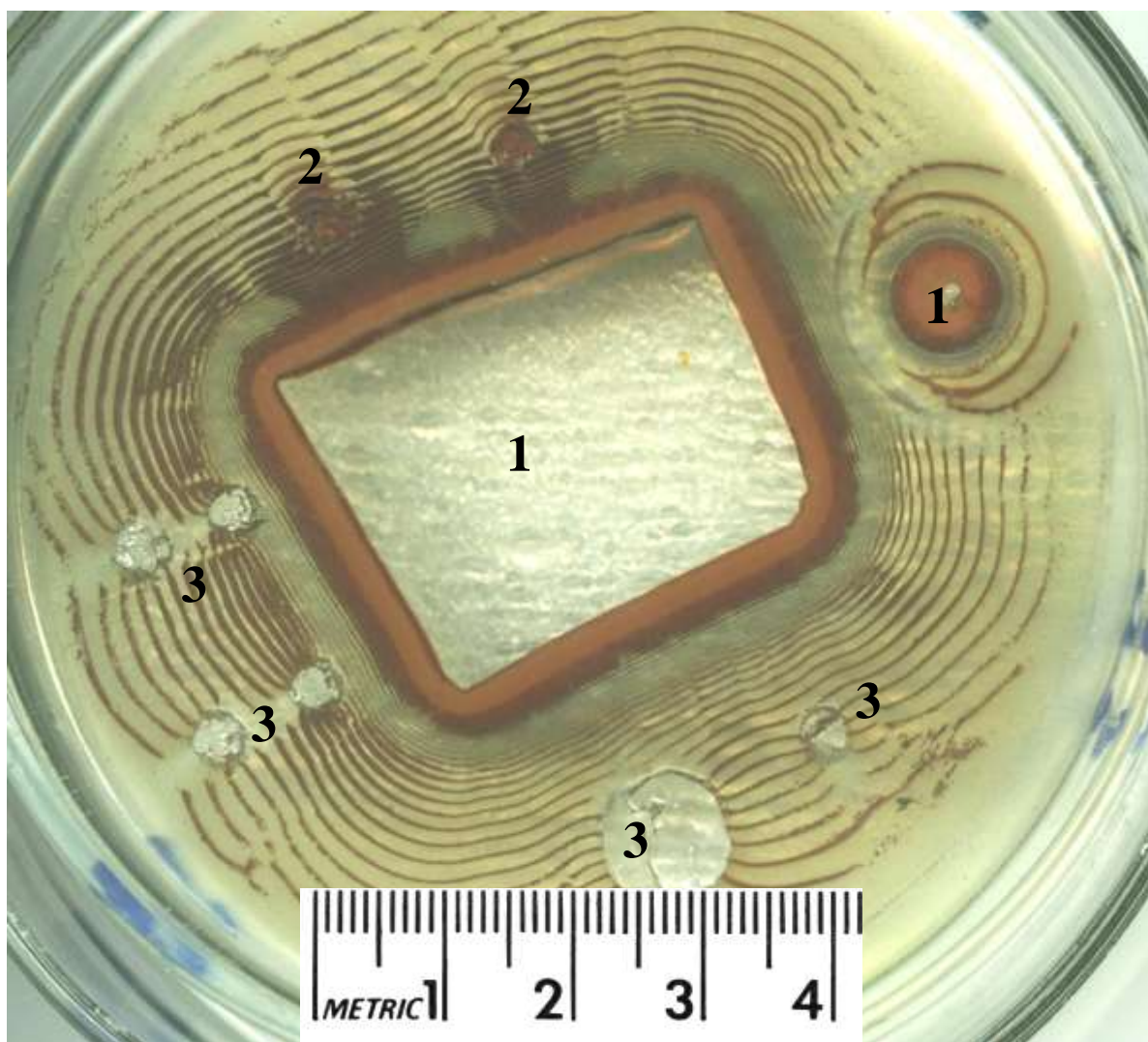


Рис. 3.12. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс. Цифрами на рисунке обозначены: 1 - резервуары с внешним раствором, 2 - резервуары с внутренним раствором, 3 - пустые резервуары.

### ***3.1.5. Общие закономерности периодического осаждения бихромата серебра в гелевом слое***

Сканирование с высоким разрешением позволяет выявлять детали картины распределения материала в кольцах Лизеганга. Это дает возможность

оценить возможности использования существующих теоретических моделей для объяснения наблюдаемых явлений. Типичная картина, возникающая в процессе формирования кольцевых осадочных структур, представлена на Рис. 3.13.

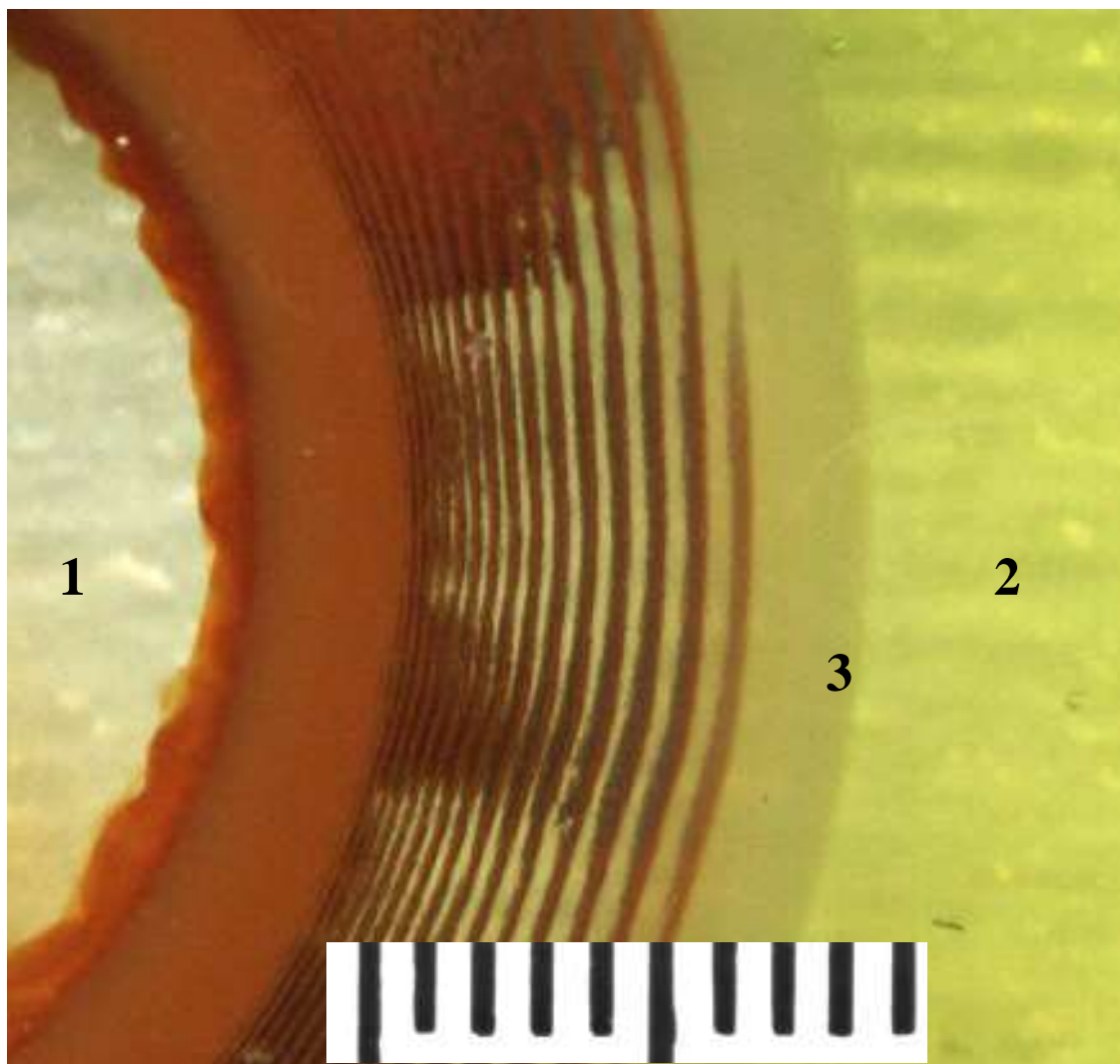


Рис. 3.13. Структура Лизеганга в процессе формирования. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0.5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс. Цифрами обозначены: 1 - резервуар с внешним раствором; 2 - слой геля с внешним раствором; 3 - граница фронта движения внешнего раствора

Можно отметить следующие отличительные особенности процесса периодического осаждения бихромата серебра:

- возникновению видимого осадка предшествует прохождение фронта внешнего реагента, который доступен для регистрации благодаря способности ионов серебра, образовывать соединение с желатиной; расстояние от границы фронта внешнего реагента составляет порядка 2 мм.
- формирование полосы осадка может протекать не одновременно по всей протяженности фронта реакции; тем не менее, после завершения процесса образования осадка итоговые полосы оказываются сплошными и непрерывными.

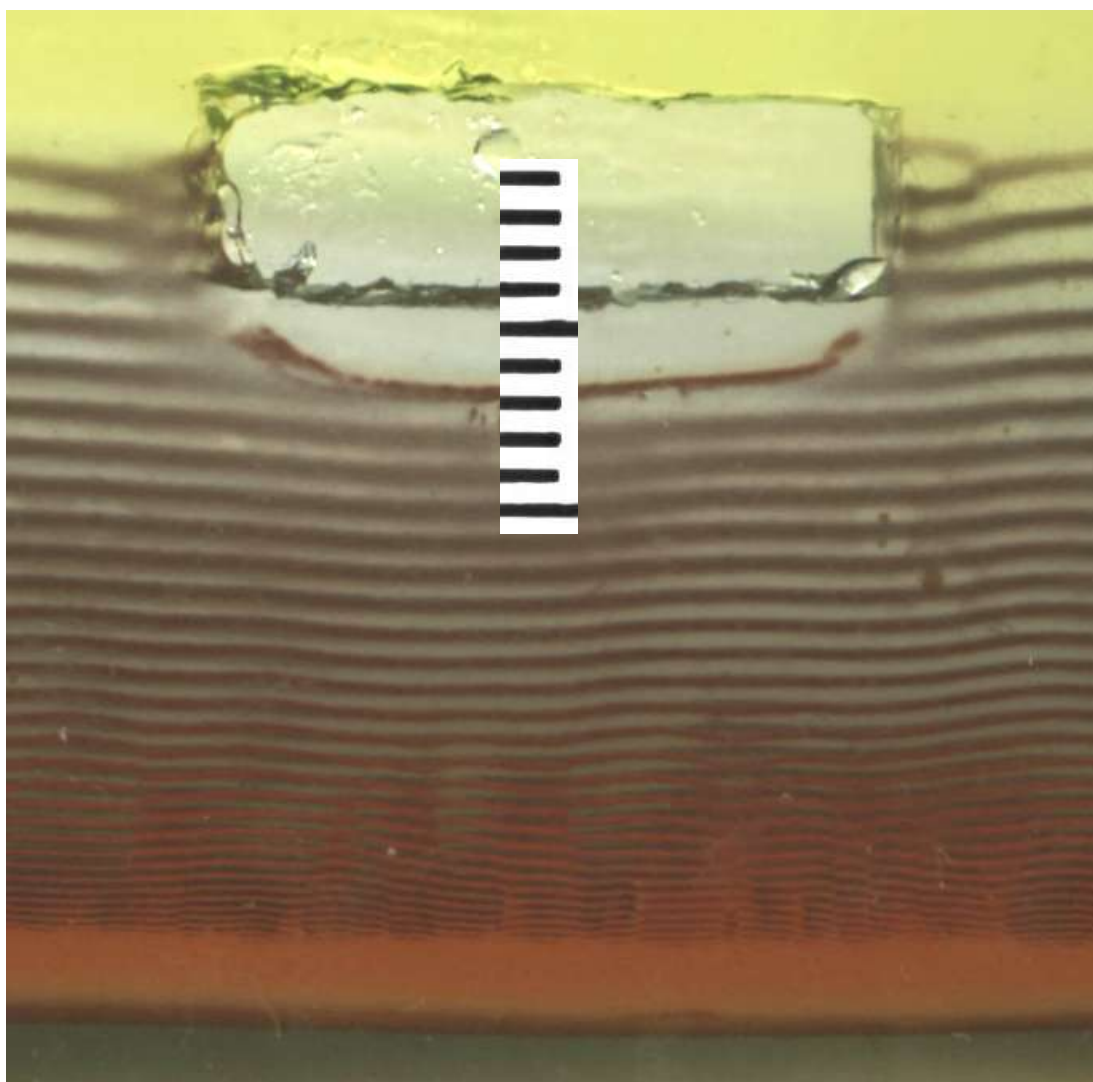


Рис. 3.14. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата серебра. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс.



Дополнительную информацию можно получить, анализируя распределение материала осаждения в гелевых слоях с препятствиями в них (пустыми резервуарами). На рис. 3.14 представлены структуры периодического осаждения, сформировавшиеся при взаимодействии плоского фронта внешнего раствора с плоским препятствием. Можно наблюдать картину огибания препятствия и искажения итогового волнового фронта. Примечательным обстоятельством является наличие свободной от бихромата серебра и от бихроматионов зоны между препятствием и волновым фронтом протяженностью примерно 2 мм. Наличие данной зоны указывает на то, что диффузия бихроматионов играет существенную роль в формировании периодических структур бихромата серебра в желатине, причем эффективный радиус диффузии в данном случае составляет порядка 2-3 мм.

Многими авторами в научной литературе неоднократно отмечалось сходство картины распределения периодических структур и картины распространения волн [8]. Можно найти достаточно много аналогий в этих процессах. Одним из показательных примеров является распределение материала в гелевом слое при взаимодействии фронта реакции с препятствиями (см. Рис. 3.15). В самом деле, визуально полученная картина напоминает известную из физики картину огибания препятствий плоскими волнами.

Разумеется нет оснований настаивать на полной аналогии волновых процессов и колец Лизеганга. Достаточно четко различие прослеживается при размещении резервуара с внешним раствором вокруг гелевого слоя (см. Рис. 3.16). Исходя из волновых аналогий, можно было бы ожидать возникновения дифракционной картины. Однако на практике получаемая картина распределения осадка оказывается совершенно иной.

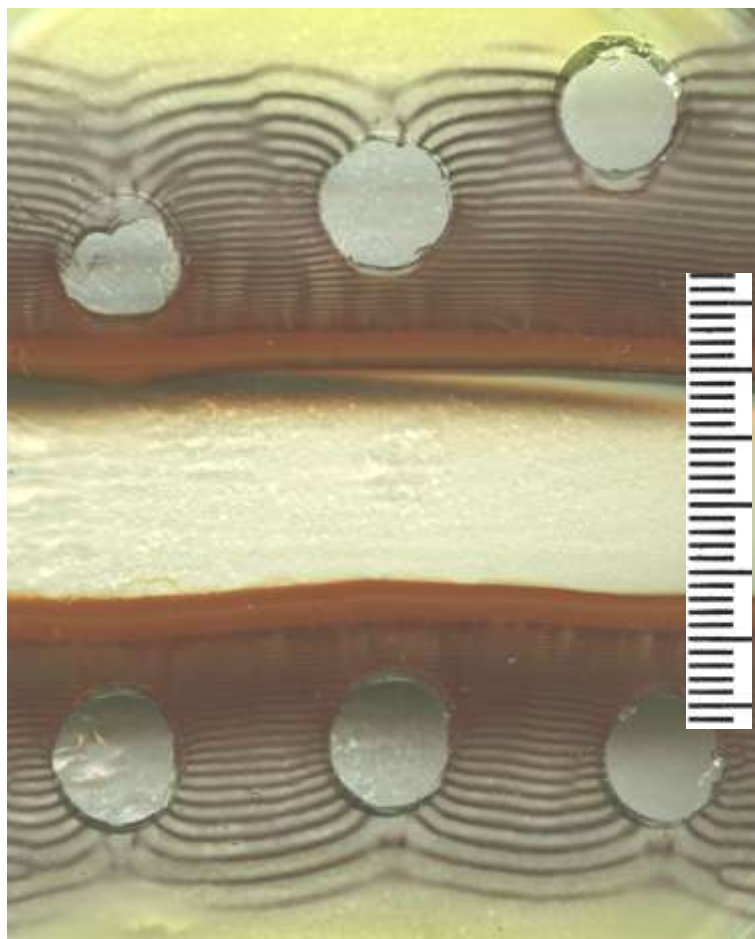


Рис. 3.15. Отсканированное изображение распределения осадка бихромата. Исходные концентрации реагентов  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины - 8% масс.

Наличие свободной от осадка зоны в центре гелевого слоя вновь указывает на роль процессов диффузии ионов внутреннего раствора в процессе формирования видимой картины распределения осадка. В то же время геометрия получаемых колец Лизеганга оказывается тесно связана с геометрией границ контакта гелевого слоя и внешнего раствора. Взаимодействие различных фронтов диффузии внешнего раствора приводит к формированию лабиринтоподобных структур в области взаимодействия этих фронтов.

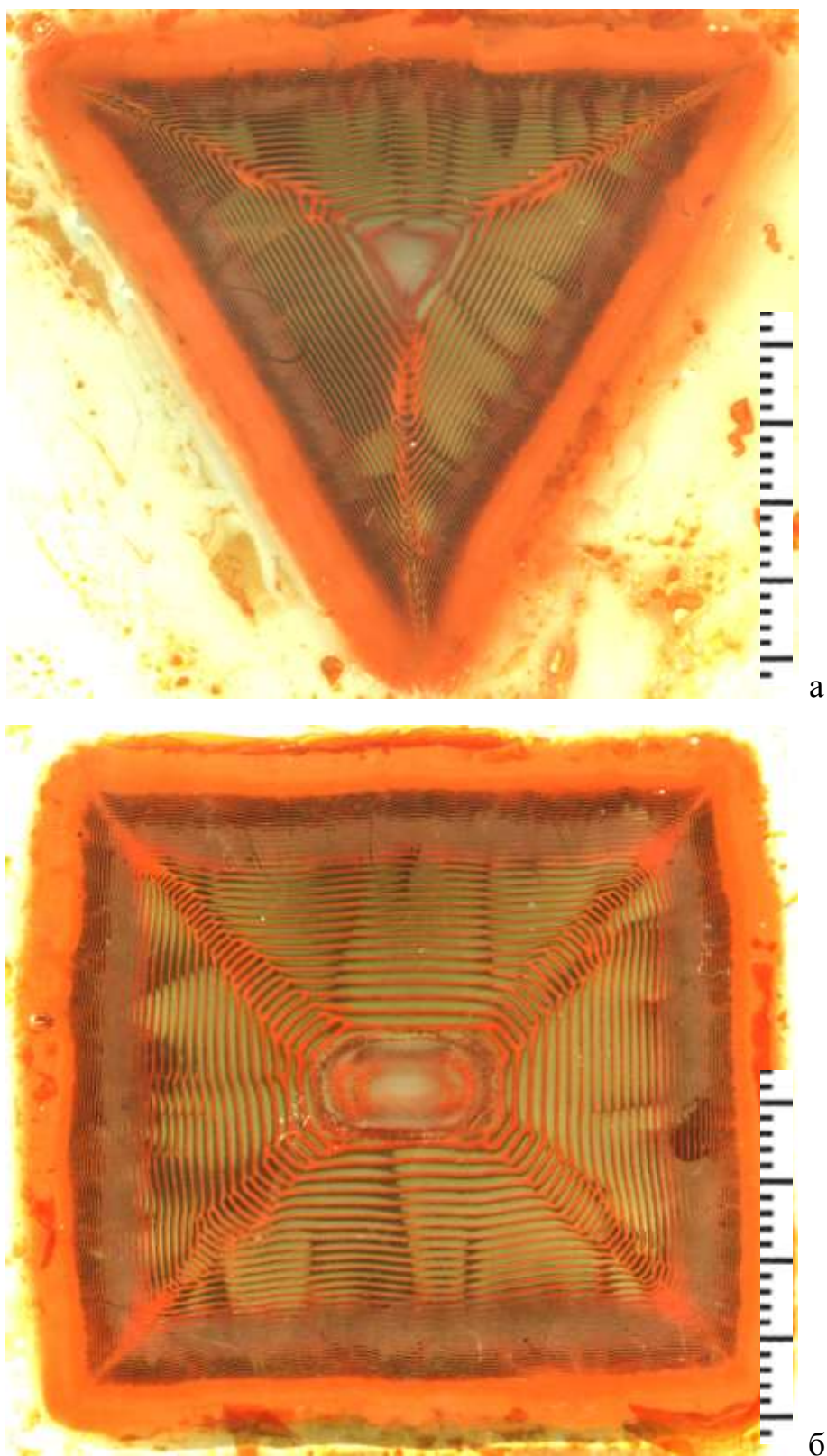


Рис. 3.16. Отсканированное изображение осадка бихромата серебра, при движении внешнего раствора от периферии к центру. Форма гелевого слоя треугольная (а) и квадратная (б). Условия проведения осаждения: исходная концентрация нитрата серебра  $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ M}$ , исходная концентрация бихромата калия  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,014 \text{ M}$ , концентрация желатины 8% масс.

### 3.2. Влияние гелеобразующего вещества на периодическое осаждение

В литературе при моделировании процесса формирования структур Лизеганга основной упор делается на изучении пространственного распределения ионов или коллоидных частиц в среде геля. При этом молчаливо предполагается, что неоднородность в распределении осадка никак не связана со свойствами самого геля. Между тем известно, что морфология частиц, образующихся при массовой кристаллизации, весьма существенно зависит от наличия примесей и защитных коллоидов. Сведения о том, что картина распределения продуктов осаждения может зависеть даже от типа используемой желатины имеются в литературе [20]. Поэтому мы приняли решение провести сравнение закономерностей периодического осаждения бихромата серебра в гелях разной природы. В качестве гелеобразующих веществ нами были использованы агар-агар и поливиниловый спирт. Были также проведены эксперименты в геле кремневой кислоты (см. Рис. 3.17).

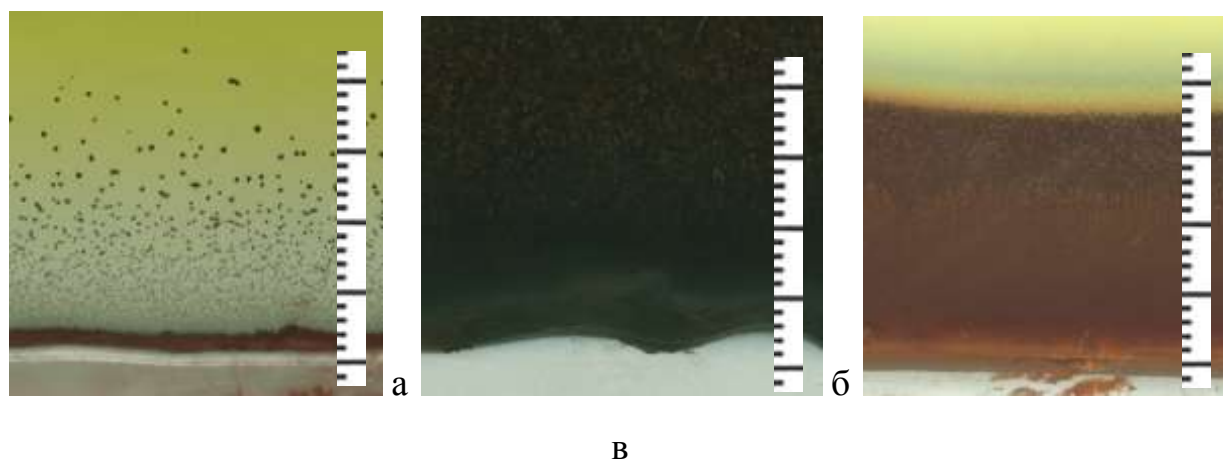


Рис. 3.17. Распределение осадка бихромата серебра при проведении периодического осаждения и использованием разных гелеобразующих веществ: а - агар-агар, б - поливиниловый спирт, в - кремневая кислота

Можно видеть, что формирование осадка протекает совершенно по-разному в каждом случае. При этом если в агар-агаре в распределении  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  наблюдается некоторая периодичность (неоднородность), то в по-

ливиниловом спирте и в геле кремневой кислоты полученный осадок распределен практически однородно. Особенность распределения осадка в агар-агаре сохраняется и при варьировании его концентрации, т.е. она обусловлена особенностью протекания процессов возникновения и роста частиц твердой фазы в данной среде.

Полученный результат резко контрастирует с моделью формирования периодических структур Оствальда, в которой роль гелеобразующего компонента вообще не рассматривается. Все это вынудило нас проводить дополнительные эксперименты по выявлению круга веществ и сред, сочетание которых позволило бы получить регистрируемые периодические структуры и позволило бы установить, сочетание каких условий приводит возникновению колец Лизеганга.

### **3.3. Исследование особенностей формирования периодических структур в системах с разными взаимодействующими компонентами и гелеобразующими веществами**

В качестве веществ, образующих осадок в геле, нами был использован достаточно широкий круг веществ. В литературных источниках описаны многочисленные эксперименты по получению колец Лизеганга, но обращает на себя внимание то обстоятельство, что достаточно редко один и тот же материал осадка используется с разными гелеобразующими компонентами.

В первую очередь мы попытались исследовать возможность возникновения периодических структур осадков бихроматов с примерно одинаковым уровнем молярной растворимости. В экспериментах использовался желатиновый гель, содержащий бихромат калия в концентрации 0,1 М. Полученные результаты представлены на рисунке 3.18.



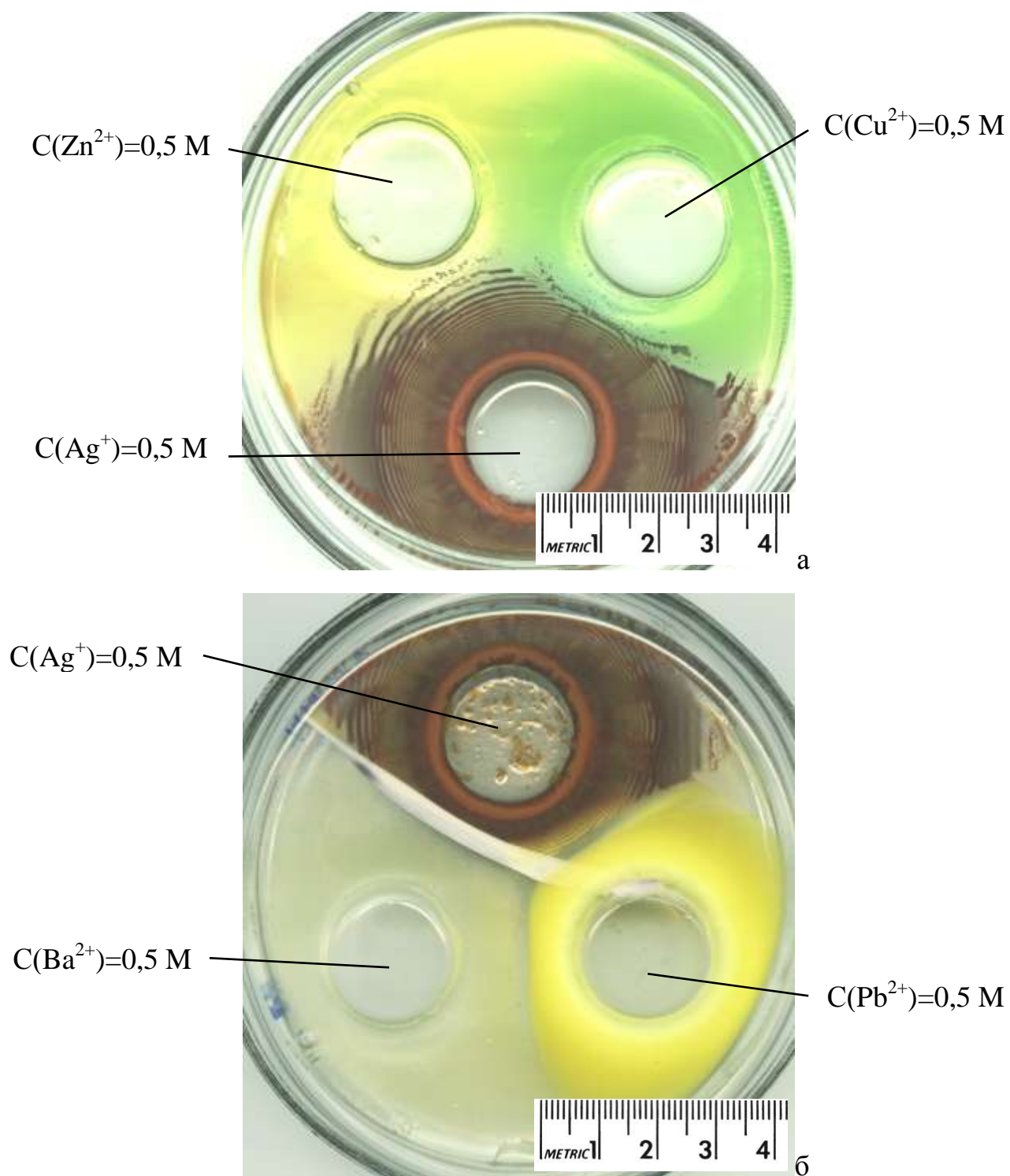


Рис. 3.18. Отсканированное изображение распределения осадков бихроматов металлов. Условия проведения осаждения: концентрация внутреннего раствора  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,01 \text{ M}$ , концентрация желатины 10% масс.

Результаты эксперимента показывают, что, несмотря на формальное сходство растворимости получаемых осадков, формирование периодических структур наблюдается только в случае бихромата серебра. Примечательно,

что при переходе от бихромата к хромату способность образовывать кольца Лизеганга исчезает даже у ионов серебра (см. Рис. 3.19)

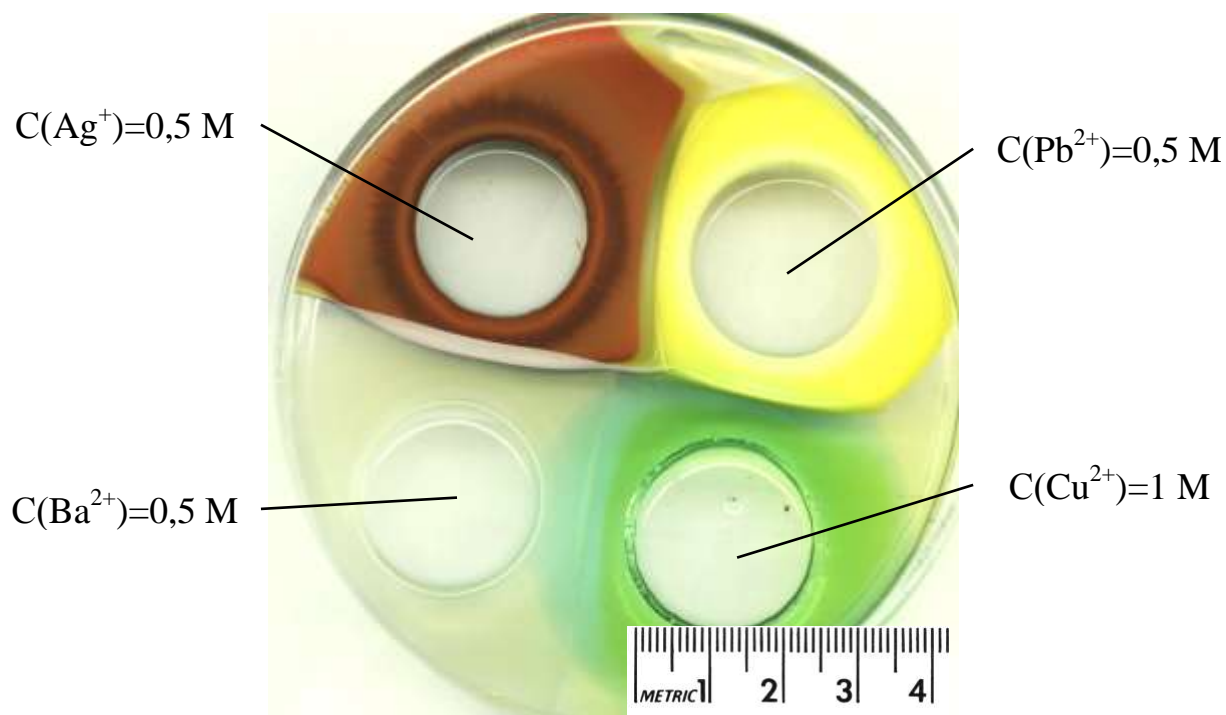


Рис. 3.19. Отсканированное изображение распределения осадка хроматов металлов. Условия проведения осаждения концентрация внутреннего раствора  $C(K_2CrO_4) = 0,01\text{ M}$ , концентрация желатины 10% масс.

Таким образом, вновь было обнаружено, что возникновение структур Лизеганга является сложным и неоднозначным явлением, протекание которого не может быть описано в рамках простой модели.

Во второй серии экспериментов проводилось исследование возможности получения структуры периодического осаждения гидроксидов. В литературе чаще всего в качестве малорастворимого гидроксида, образующего кольца Лизеганга, упоминается  $Mg(OH)_2$ . Проведенные эксперименты показали, что периодическое осаждение гидроксида магния при диффузии концентрированного раствора аммиака через гелевый слой происходит как в желатине, так и в агар-агаре (см. Рис. 3.20, 3.21).

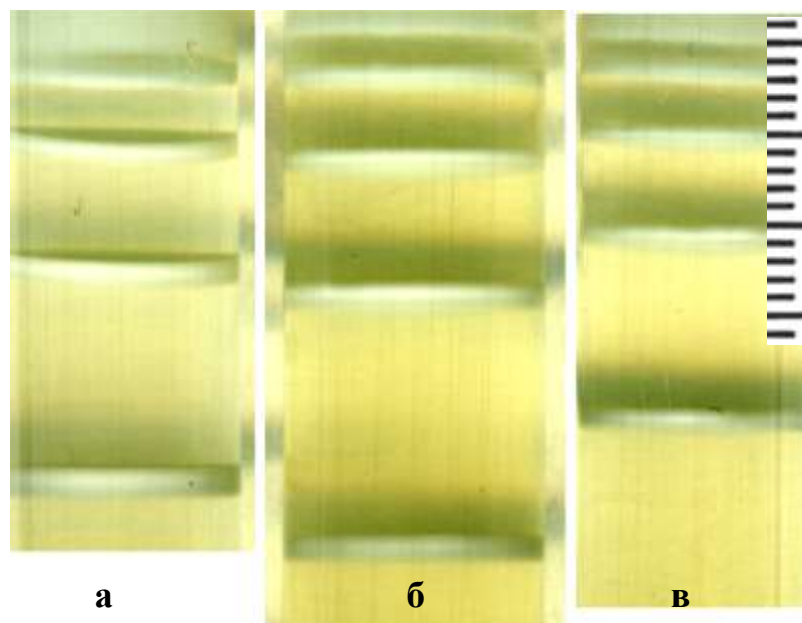


Рис. 3.20. Отсканированное изображение осадка гидроксида магния. Условия проведения осаждения: концентрация внутреннего раствора  $\text{MgCl}_2$  (а - 0,06 М, б - 0,09М, в - 0,1 М); исходная концентрация внешнего раствора  $\text{C}(\text{NH}_4\text{OH})=10\%$ ; концентрация желатины 10% масс.

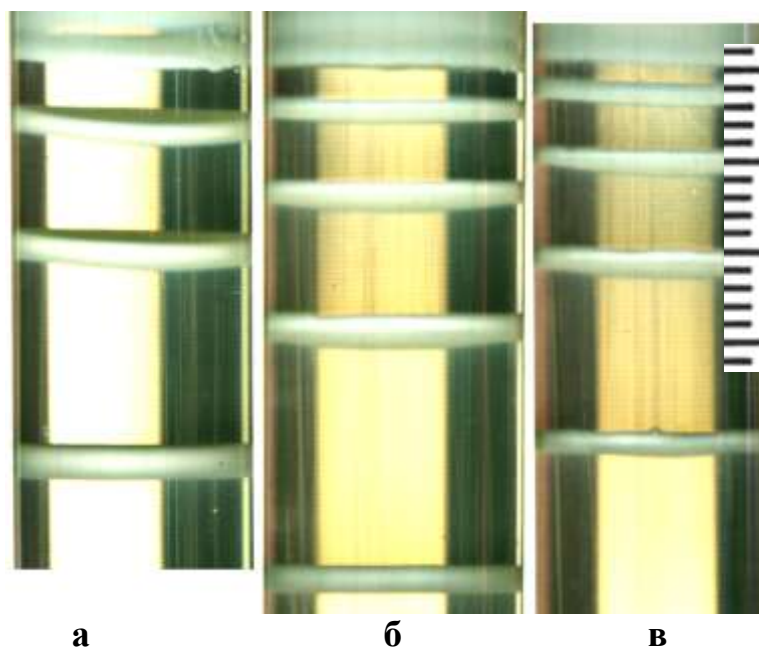


Рис. 3.21. Отсканированное изображение осадка гидроксида магния. Условия проведения осаждения: концентрация внутреннего раствора:  $\text{MgCl}_2$  (а - 0,06 М, б - 0,09М, в - 0,1 М); исходная концентрация внешнего раствора  $\text{C}(\text{NH}_4\text{OH})=10\%$  концентрация агар-агара 1,5 % масс.



В тоже время, при использовании в качестве внешнего раствора 2 М КОН формирования периодических структур не происходит (см. рис. 3.22).

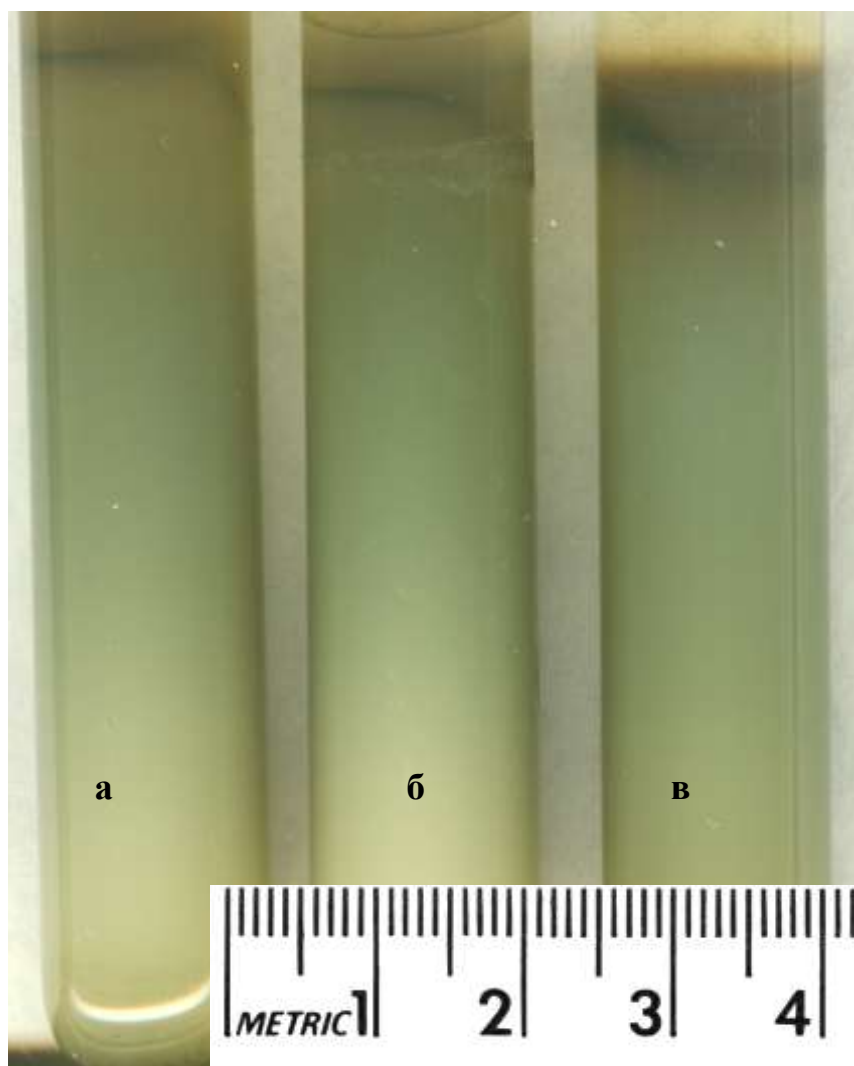


Рис. 3.22. Отсканированное изображение осадка гидроксида магния. Условия проведения осаждения: концентрация внутреннего раствора  $\text{MgCl}_2$  (а - 0,06 М, б - 0,09М, в - 0,1 М); исходная концентрация внешнего раствора  $\text{C}(\text{KOH}) = 2 \text{ М}$  концентрация желатины 8 % масс.

Нами было проведен сравнительный эксперимент по получению колец Лизеганга на основе гидроксидов металлов, образующихся при диффузии концентрированного раствора аммиака. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.23.

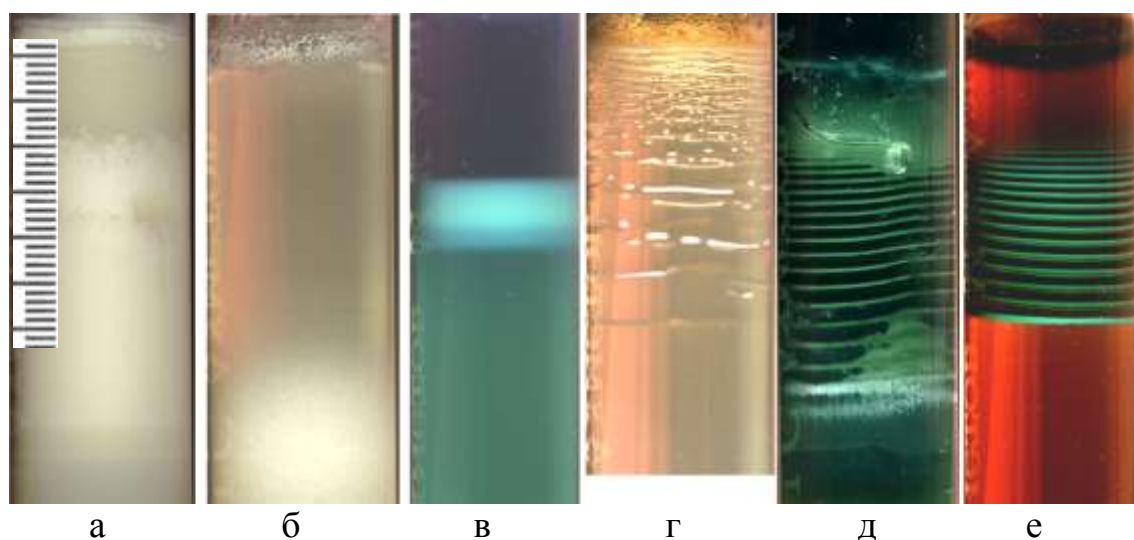


Рис. 3.23. Отсканированное изображение осадков гидроксидов свинца (а), цинка (б), никеля (в), марганца (г), железа (II) (д), кобальта (е). Условия проведения осаждения: концентрации внутренних растворов 1 М, концентрация внешнего раствора  $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 10\%$ , концентрация желатины 10%

Из рисунка видно, что формирование выраженных периодических структур происходит только в случае взаимодействия аммиака с ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , и, в меньшей степени, с ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Полученная совокупность экспериментальных результатов указывает на сложный характер процессов, следствием которых является формирование колец Лизеганга. Это явление может зависеть как от собственной растворимости материала осадка, так и от концентрации взаимодействующих реагентов и собственных свойств геля, в котором протекает фазообразование. Вероятно, можно утверждать, что в большей степени данное явление может быть описано в рамках коллоидной модели, с учетом свойств образующихся на начальной стадии ультрадисперсных частиц и характера взаимодействия между ними. Для того чтобы убедиться в возможности возникновения неоднородности в распределении материала в коллоидной системе за счет воздействия неоднородного поля концентрации, нами был проведен следующий эксперимент. В пробирки была помещена дисперсия микрокристаллов бромида серебра малого (коллоидного размера) в желатиновом геле. Изначальное распределение материала в

каждой пробирке было однородным. Затем поверх слоя геля был налит концентрированный раствор аммиака в количестве 1, 2 и 3 мл. Через 7 дней пробирки были просканированы с использованием планшетного сканера. Полученные результаты представлены на рис. 3.24.

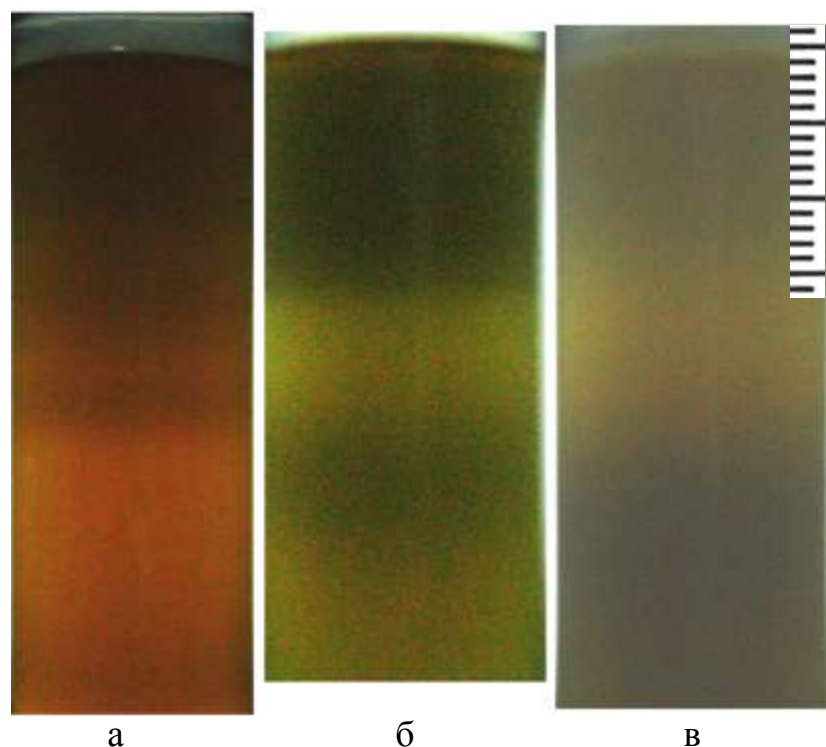


Рис. 3.24. Отсканированное изображение распределения осадка бромида серебра. Исходная система - дисперсия микрокристаллов  $\text{AgBr}$  с гомогенным распределением. Объем раствора аммиака (а) 1 мл, (б) 2 мл, (в) 3 мл Концентрация внешнего раствора  $\text{C}(\text{NH}_4\text{OH}) = 10\%$ , концентрация желатины 10%

Можно видеть, что итоговое распределение материала, в самом деле, носит неоднородный характер, причем эта неоднородность зависит от количества внешнего раствора аммиака. К сожалению, используемая нами методика регистрации результатов эксперимента не позволяет, в данном случае, проводить эффективное изучение закономерностей возникновения неоднородностей материала осадка внутри пробирки. Исследование подобных коллоидных систем требует разработки новых способов выявления пространственного перераспределения материала твердой фазы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика регистрации формирующихся в геле периодических структур с использованием планшетного сканера.
2. Выявлены условия, обеспечивающие формирование максимально эффективную регистрацию картины распределения осадка бихромата серебра в ходе периодического осаждения.
3. Показано, что формирование регистрируемых структур Лизеганга на основе бихромата серебра в желатиновом слое протекает в узком интервале концентраций внешнего раствора  $\text{AgNO}_3$  0,5-1,0 М и внутреннего раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,01-0,02 М.
4. Изучены особенности распределения материала осадка при формировании периодических структур на основе бихромата серебра. Показана недостаточность теорий пред- и постзародышеобразования для объяснения комплекса явлений, связанных с формированием структур Лизеганга.

---

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles [Text] / T. Sugimoto // *Advances in Colloid and Interface Science*. V. 28. - 1987. - P. 65-108.
2. Heijden, A. E. D. M. Industrial Mass Crystallization. in *Handbook of Crystal Growth* [Text] / A. E. D. M. Heijden, G. M. Rosmalen; edited by D. T. J. Hurle. - North-Holland, 1994. - Vol. 2. - P. 315-415
3. Garside, J. Industrial Crystallization from Solution [Text] / J. Garside // *Chemical Engineering Science*. V. 40. - 1985. - № 1. - P. 3-26.
4. Dirksen, J.A. Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distribution and morphology. [Text] / J. A. Dirksen, T. A. Ring // *Chem. Eng. Sci.* Vol. 46. - 1991. - № 10. - P. 2389-2427.
5. Young D. A. B. Justification for the colloid explanation of Liesegang ring formation [Text] / D. A. B. Young // *Colloid Polym Sci* 278. – 2000. - P. 464-468.
6. Droz, M. Recent Theoretical Developments on the Formation of Liesegang Patterns [Text] / M. Droz // *Journal of Statistical Physics*. V. 101. - 2000. - № 1/2. - P. 509-519.
7. Shreif, Z. Taming ring morphology in 2D  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Liesegang patterns [Text] / Z. Shreif, L. Mandalian, A. Abi-Haydar, R. Sultan // *The Owner Societies*. – 2004. - P. 3461-3466.
8. Корольков, Д. В. Теоретическая химия [Текст] / Д.В. Корольков, Г.А. Скоробогатов. - СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2005. - 655 с. - Глава 19. Химические колебания.
9. Ostwald W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Leipzig: Engleman, 1897. S. 778.
10. Шемякин, Ф.М. Физико-химические периодические процессы [Текст] / Ф.М. Шемякин, П.Ф. Михалев. - М.; Л.: Издательство АН СССР, 1938.
11. Prager, S. Periodic precipitation [Текст] / S. Prager. // *J. Chem. Phys.* - 1956. - Vol. 25. - P. 279.

- 
12. George, J. Role of colloid dynamics in the formation of Liesegang rings in multi- component systems [Text] / J. George, G. Varghese, S. Nair // Journal of materials science 39. – 2004. - P. 311-313.
13. Пригожин, И. Современная термодинамика [Текст] / [перевод с английского] / Пригожин И., Кондепуи Д. - М.: Мир, 2002 - 461 с. - Глава 19. Диссипативные структуры.
14. Muller, C. Spatial structure formation in precipitation reaction [Text] / C. Muller, J. Ross // Phys. Chem. – 2003. - A 107/39 - P. 7997-8008.
15. Chacron, M. A new model of periodic precipitation incorporation nucleation, growth and ripening [Текст] / M. Chacron, I. L'Heureux // Physics Letters A. - 1999. - Vol. 263. - P. 70-77.
16. Пасынский, А.Г. Коллоидная химия [Текст] Явление Лизеганга. – Москва, 1986. – 195 с. Высшая школа: с. 194-196.
17. Hantz, P. Regular microscopic patterns produced by simple reaction-diffusion systems [Текст] / P. Hantz // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2002. - Vol. 4, No. 8. - P. 1262-1267.
18. Lagzi, I. Formation of Liesegang pattern in an electrical field [Текст] / I. Lagzi // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2002. - Vol. 4, No.8. - P. 1268-1270.
19. Shreif, Z. Taming ring morphology in 2D  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Liesegang patterns [Текст] / Z. Shreif, L. Mandalian, A. Abi-Haydar, R. Sultan // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2004. - Vol. 6, No.13. - P. 3461-3466.
20. Hillison, P. J. Liesegang phenomenon: The importance of impurities in periodic precipitation [Текст] / P. J. Hillison // Trans. Faraday Soc. -1961- V.57. - P. 1031-1034.