

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РАСТВОРА AgNO_3 ДЛЯ
СОЗДАНИЯ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Землянскова Константина Алексеевича

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.П. Рытик

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. В окружающей нас среде мы встречаемся с большим количеством процессов, которые протекают периодически. Примером таких процессов являются волны, образующиеся на поверхности воды, периодическая смена времени года, восход и заход солнца, лунные фазы и другие аналогичные процессы с давних пор заставляли искать их объяснения [1].

Изучение периодических процессов, очевидно, может иметь большое научное и практическое значение, потому как с такими процессами мы сталкиваемся в различных областях науки, техники и медицины [2].

В металлургии очень часто сталкиваются с периодической кристаллизацией эвтектик, также изготовление искусственных волокон протекает с периодическими изменениями вязкости при воздействии возрастающих концентраций солей на золи ацетилцеллюлозы и других.

На данный момент понимание механизмов образования периодических структур является необходимым условием для объяснения процессов самоорганизации в наноструктурах.

Процессы самоорганизации играют большую роль в наноструктурах. Благодаря им удается получать молекулярные структуры с заданными пространственными конфигурациями и свойствами [3].

В качестве примеров самоорганизации в химических структурах выделяют периодические структуры, состоящие из концентрических колец.

Целью выпускной квалификационной работы является получение периодических структур Лизеганга и исследование их электрического сопротивления.

Задачи выпускной квалификационной работы:

1. произвести анализ литературы с целью рассмотрения периодических структур и, в частности, колец Лизеганга;
2. произвести анализ литературы с целью определения способов измерения электрического сопротивления;
3. провести эксперименты, направленные на получение периодических структур Лизеганга;

4. получить необходимые образцы структур Лизеганга для дальнейших исследований;

5. произвести измерения сопротивлений образцов колец Лизеганга.

Дипломная работа занимает 41 страницу, имеет 23 рисунков и 3 таблиц.

Обзор составлен по 26 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой литературный обзор, посвященный периодическим структурам, получившим название колец Лизеганга, особенностям их образования и основным теориям, объясняющим образование данных структур [4]. Также происходит обзор основных методов измерения электрического сопротивления, включающие в себя измерительную схему, достоинства и недостатки рассматриваемых методик.

Во втором разделе работы представлена схема измерительной установки для измерения электрического сопротивления, используемые реактивы и методика проведения эксперимента. Представлены результаты исследований влияния толщины слоя геля на формирование периодических структур Лизеганга. В результате исследований влияния концентрации реагентов на формирование протяженных периодических структур Лизеганга был определен диапазон концентраций для используемых реагентов. Также были получены необходимые образцы с максимально четкой и протяженной периодической структурой колец Лизеганга и проведено измерение электрического сопротивления колец осадка хромата серебра для данных образцов.

Основное содержание работы

Кольца Лизеганга. Кольца Лизеганга – это концентричные кольца, которые образуются из-за периодического осаждения различных соединений в результате диффузии в гелевых средах. Данные кольца названы в честь немецкого специалиста по коллоидной химии Рафаэля Лизеганга. Структуры, полученные Лизегангом, получают при диффузии одного из исходных веществ через гель, который содержит другое вещество, способное образовывать с

первым нерастворимый осадок. Растворы высокомолекулярных соединений теряют свою текучесть и происходит процесс застудневания [5].

Теории образования колец Лизеганга. Существует большое количество исследований и публикаций, направленных на объяснение образований периодических структур колец Лизеганга, однако нет одной общей концепции, которая могла бы в полной мере объяснить причину формирования данных структур. В основном выделяют несколько теорий образования колец Лизеганга.

Теория пересыщения. В соответствии с гипотезой Вильгельма Оствальда 1898 года, кольца Лизеганга могут образовываться благодаря периодическому пересыщению раствора. Он предположил, что растворы нитрата серебра и бихромата калия, диффундируя навстречу друг другу, образуют пересыщенный раствор бихромата серебра, сразу не осаждающийся. Периодичность обусловлена переходом раствора из метастабильного состояния в лабильное, и наслоения, по Оствальду, как раз и служит доказательством существования метастабильной границы. Когда концентрация продукта реакции достигает метастабильной границы, начинается выпадение осадка [6].

Коагуляционная теория. Согласно коагуляционной теории, образование колец Лизеганга связано с периодическим достижением порога коагуляции из-за диффузии коллоидных частиц осадка. Перед осаждением вещество сначала образует коллоидный раствор, который не способен диффундировать. Осадок образуется в результате коагуляции коллоидного раствора избытком самопроизвольно распространяющегося внешнего компонента [7].

Теория диффузионных волн. Примерно в 1923 году Вильгельмом Оствальдом была развита теория явления, в котором основную роль играл растворимый продукт реакции. Данная диффузионная-волновая теория основана на предположении, что:

1) во всех периодических системах имеется три диффузионные волны: внешнего и внутреннего электролитов и растворимого продукта реакции;

2) периодические структуры представляют характерный пример реакций, которые подчиняются закону действующих масс.

Согласно теории Вильгельма Оствальда, периодические осаждения могут быть объяснены образованием и интерференцией трех волн диффузии, в результате чего образуется осадок вещества с большим произведением растворимости [8].

Получение колец Лизеганга. Слои Лизеганга в основном получают, когда исходное вещество диффундирует сквозь гель, который содержит другое вещество, и это вещество реагирует с исходным веществом, в результате чего образуется нерастворимый осадок. Для получения дисперсной гелевой среды обычно используют: желатин, силикагель.

Слои Лизеганга можно получить и без желирующего вещества, если реакция проходит в капилляре, где конвекция среды не препятствует образованию периодических структур. Подобное явление может происходить не только в гелях, но и в инертных порошках (диатомита, кварца, графита), которые пропитываются раствором определенного реагента [9].

Получить слои Лизеганга возможно не только в жидкой среде. В газовой среде при определенных условиях возможно получить слоистые структуры. Обычно слои Лизеганга получают или в пробирке, или в чашке Петри.

Закономерности распределения осадка в структурах Лизеганга. Для колец Лизеганга обычно выделяют два основных параметра: расстояние от места начала до места образования n -ного кольца (x_n) и время образования n -ного кольца (t_n). Эти параметры могут быть описаны простыми математическими законами [10].

Ещё в ранних экспериментах Лизеганга было обнаружено, что наилучшие условия для образования колец могут быть созданы, если начальная концентрация внешнего реагента $C_0(A)$ намного больше (на несколько порядков), чем начальная концентрация внутреннего реагента $C_0(B)$ [11].

Методы измерения электрического сопротивления. В основном выделяют методы для измерения сопротивления при постоянном и при

переменном токе. Также выделяют методы измерения больших сопротивлений, малых и ультрамалых сопротивлений [12].

Косвенный метод измерения с помощью амперметра и вольтметра.

Сущность данного метода заключается в том, что необходимое сопротивление определяют согласно закону Ому по данным измерения напряжения и тока с помощью вольтметра и амперметра [13].

Косвенный метод измерения с помощью гальванометра и вольтметра. Измерение больших сопротивлений (выше 100 кОм) часто проводится с помощью гальванометра и вольтметра. Этот способ не отличается от измерения средних сопротивлений амперметром и вольтметром, но применяется при малых токах в цепи. Если в проводнике ток протекает по всему объему, то в изоляционных материалах он направлен по двум путям: по поверхности материала и по его объему [14]. Соответственно этому различают для изоляционных материалов поверхностное и объемное сопротивление электрическому току.

Мостовой метод измерения. Измерительный мост – это электрическая цепь, которая имеет четыре плеча и состоит из резисторов, конденсаторов, а также катушек индуктивности и предназначена для определения отношения параметров компонентов цепи. Если мостовая схема уравновешена, то искомое сопротивление определяется по трем известными её сопротивлениям.

Данную мостовую схему применяют, когда необходимо измерить сопротивление от единиц до сотен тысяч Ом. Если с помощью данной схемы измеряют сопротивления номиналом меньше одного Ома и больше 0,1 МОм, то возможны значительные погрешности [15].

Прямое измерение сопротивлений омметрами. Когда необходимо измерить средние и большие сопротивления, то обычно используют приборы непосредственной оценки, такие как омметры, шкалы которых градуированы в единицах сопротивления. Существуют разные схемы этих приборов, они различаются величинами измеряемых сопротивлений, конструктивным оформлением. Омметры различают по измерительным механизмам, которые

используются в них. Иногда в приборах используют однорамочные магнитоэлектрические измерительные механизмы, такие приборы называют однорамочными. Также в приборах в качестве измерительного механизма используют магнитоэлектрический логометр, такие приборы называются логометрическими [16].

Схема установки для измерения сопротивления. Для измерения сопротивления в качестве измерительной цепи использовалась цепь мегаомметра М4100/3, представленная на рисунке 1.

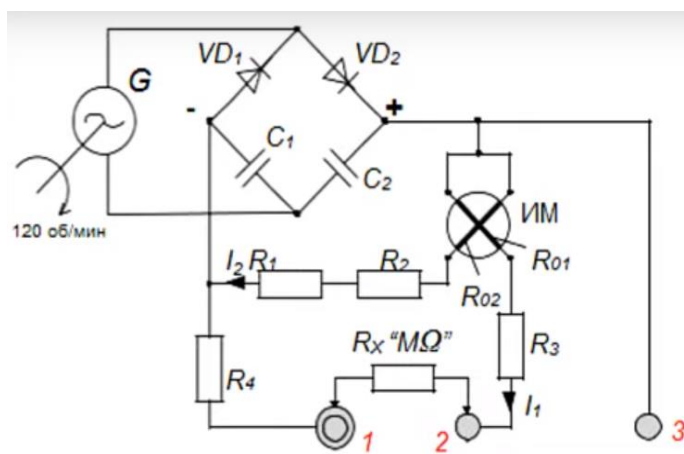


Рисунок 1 – Схема мегаомметра М4100/3

Принцип действия мегаомметра заключается в искусственном создании тока утечки и его последующим измерении, значение которого зависит от подключаемого к прибору сопротивления.

Получение образцов. Эксперименты по получению периодических структур Лизеганга проводились в соответствии с схемой, которая представлена на рисунке 2.

Сначала в чашку Петри наливали 30 мл 6%-ого желатина с разным содержанием дихромата калия, далее устанавливали эти чашки на ровную поверхность и ожидали окончания процесса студнеобразования. Затем производилось удаление части желатина, так чтобы образовался резервуар определенной формы. Полученный резервуар заполняли раствором нитрата серебра. Все эксперименты по получению колец проводились при комнатной температуре.

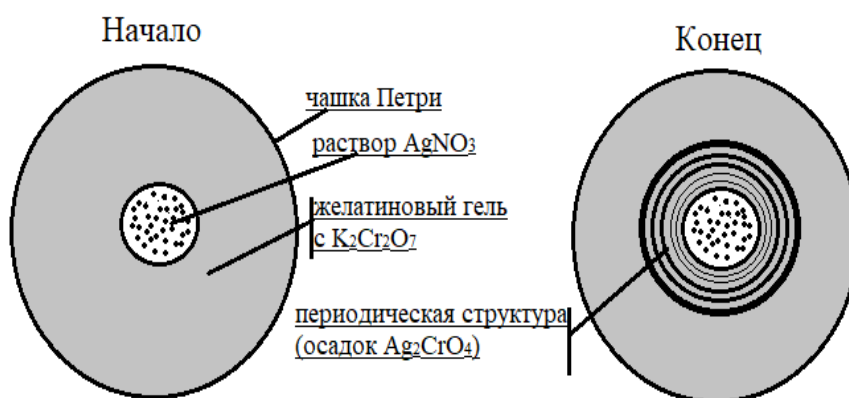


Рисунок 2 – Схема эксперимента по получению колец Лизеганга в чашке Петри

Влияние толщины слоя геля на формирование колец. Для дальнейших измерений сопротивления колец Лизеганга необходимо было получить оптимальную толщину слоя геля в чашке Петри, благодаря которой бы формировалась максимально четкая и протяженная периодическая структура. Эксперименты проводили, изменяя количество 6% желатинового геля с $K_2Cr_2O_7$. Для расчета толщины слоя желатинового геля использовались знания об общем объеме геля и геометрические характеристики чашки Петри.

В ходе проведенных экспериментов было замечено, что самой оптимальной толщиной геля для получения четкого распределения колец является толщина, примерно равная 3 мм. Так как при толщине около 3 мм формируется четкая и протяженная периодическая структура (рисунок 3).



Рисунок 3 – Изображение распределения осадка хромата серебра при толщине геля равного 3 мм

Влияние концентрации реагентов на образование колец. Для получения максимально четко сформированных и протяженных периодических

структур Лизеганга было решено определить возможный интервал изменения концентрации используемых реагентов, таких как раствор нитрата серебра и раствор дихромата калия, а также определить степень влияния изменений концентраций на образование кольцевых структур.

Было обнаружено, что формирование четко различимых концентрических колец осадка хромата серебра происходит в узком диапазоне концентраций используемых реагентов. В ходе проведенных экспериментов с изменением концентраций реагентов, было обнаружено, что формирование четко различимых концентрических колец осадка хромата серебра в желатиновом слое происходит в узком диапазоне концентраций внешнего раствора нитрата серебра от 0,5 до 1,0 моль/л и внутреннего раствора дихромата калия от 0,01 до 0,02 моль/л.

На рисунке 4 изображено распределение осадка хромата серебра, где концентрация AgNO_3 составляла 0,5 моль/л, а концентрация дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ была равна 0,014 моль/л.



Рисунок 4 – Изображение распределения осадка хромата серебра при концентрации $\text{AgNO}_3 = 0,5$ моль/л и концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,014$ моль/л

Также был получен образец, в котором массовая доля желатина в геле составляла 8% (рисунок 5). Для данного образца исходная концентрация реагента $\text{AgNO}_3 = 0,5$ моль/л, а концентрация реагента дихромата калия – 0,014 моль/л.

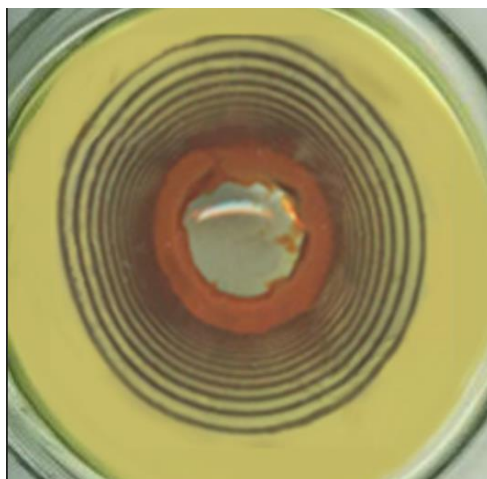


Рисунок 5 – Изображение распределения осадка хромата серебра при концентрации $\text{AgNO}_3 = 0,5$ моль/л и концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,014$ моль/л, концентрация желатина – 8% масс

Измерение сопротивления колец Лизеганга. Для измерения сопротивлений колец Лизеганга были выбраны образцы с максимально четкой и протяженной периодической структурой. Из всех полученных образцов для измерения сопротивлений было выбрано 2 образца. Первый образец был описан ранее и представлен на рисунке 4, второй образец также был описан ранее и представлен на рисунке 5.

С помощью мегаомметра, схема которого описана ранее было проведено измерение сопротивлений двух образцов. В используемом мегаомметре используется ручной генератор постоянного тока. Контакты прикладывались на противоположных участках исследуемого кольца, и в результате вращения ручного генератора с рекомендуемой для измерения скоростью 120 об/мин на приборе наблюдалось изменение положения стрелки мегаомметра. Измерение значения для каждого кольца в образце производилось трехкратно с усреднением полученных значений. Измерение сопротивления колец производилось от края образца, последовательным приближением к началу образования колец. На основании полученных данных были построены графики измерения сопротивления колец для образцов №1 и №2, которые представлены на рисунках 6-7.

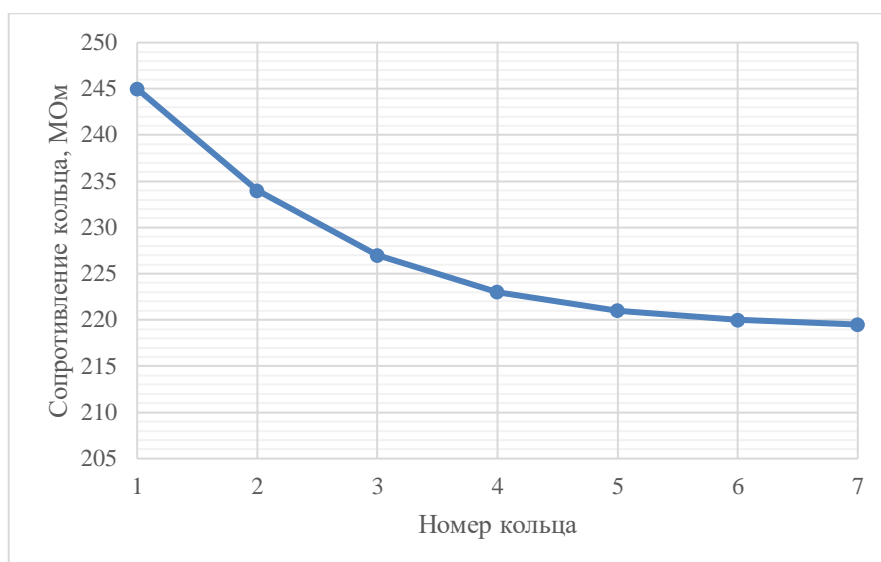


Рисунок 6 – Сопротивления для 7 измеренных колец образца №1

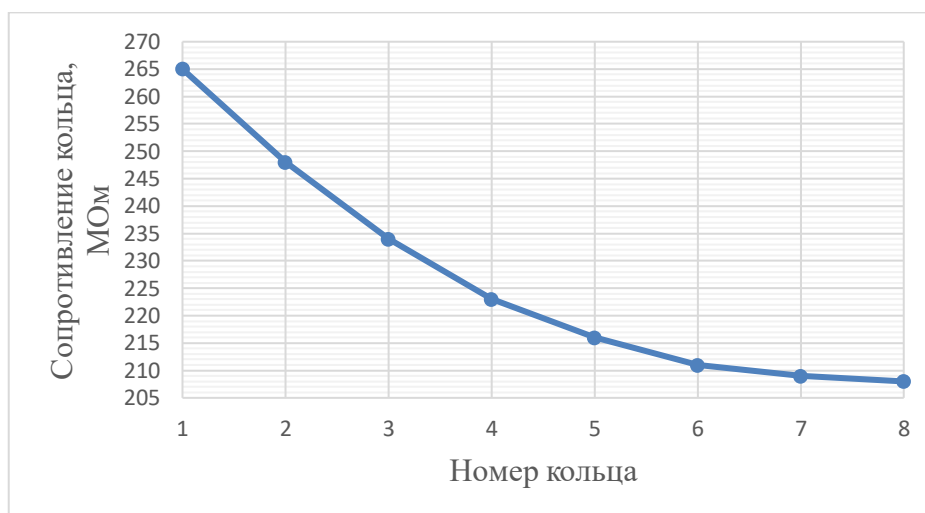


Рисунок 7 – Сопротивления для 8 измеренных колец образца №2

В результате проведенных измерений наблюдалось последовательное уменьшение сопротивления при приближении к началу образования колец. Это может объясняться тем, что толщина указанных колец постепенно уменьшается, также, как и расстояние между приложенными контактами.

Заключение. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были решены следующие задачи. Произведен анализ литературы с целью рассмотрения периодических структур колец Лизеганга. Изучены возможные механизмы образования периодических структур. Изучены электрические схемы, с помощью которых возможно определить электрическое сопротивление.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были получены образцы с периодической структурой колец Лизеганга и определена оптимальная толщина слоя геля в чашке Петри, благодаря которой формировалась максимально четкая и протяженная периодическая структура колец. В ходе проведенных экспериментов с изменением концентраций реагентов, было обнаружено, что формирование четко различимых концентрических колец осадка хромата серебра в желатиновом слое происходит в узком диапазоне концентраций внешнего раствора нитрата серебра от 0,5 до 1,0 моль/л и внутреннего раствора дихромата калия от 0,01 до 0,02 моль/л.

Также из всех полученных образцов были отобраны два образца с максимально четкой и протяженной периодической структурой Лизеганга. Была использована схема измерительной установки, с целью измерения сопротивления полученных образцов. Было произведено измерение сопротивления периодически образованного осадка хромата серебра в форме концентрических колец разного диаметра и толщины для двух отобранных образцов.

Список использованных источников

- 1 Шемякин, Ф. М. Физико-химические периодические процессы / Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев. - М. : Академия наук СССР, 1938. - 183 с.
- 2 Печенкин, А. А. Две истории периодических процессов в химии / А. А. Печенкин // Журнал философия науки и техники. - 2016. - № 1. - С. 118-131.
- 3 Fisher, L. E. Bactericidal activity of biomimetic diamond nanocone surfaces / L. E. Fisher, Y. Yang, M. Yuen, W. Zhang, A. H. Nobbs. // Biointerphases. - 2016. - V. 11. - P. 1-8.
- 4 Лурье, А. А. К теории колец Лизеганга / А. А. Лурье // Журнал Коллоидная химия. - 2006. - № 4. - С. 34-37.
- 5 Runge, F. F. Der Bildungstrieb der Stoffe / F. F. Runge. - Oranienburg : Selbstverlag, 1855. - 69 p.

6 Ostwald, W. F. Lehrbuch der allgemeinen chemie / W. F. Ostwald. - Boston : Leipzig, 1885. - 855 p.

7 Dhar, N. R. Liesegang'sches Phänomen und Niederschlagsbildung / N. R. Dhar, A. C. Chatterji // Kolloid Z. - 1922. - V. 31. - P. 13-15.

8 Ostwald, W. F. Theorie der Liesegang'schen Ringe / W. F. Ostwald // Kolloid Z. - 1925. - V. 36. - P. 380-390.

9 Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. - М. : Агар, 2001. - 320 с.

10 Droz, M. Recent Theoretical Developments on the Formation of Liesegang Patterns / M. Droz // Journal of Statistical Physics. - 2000. - V. 101. - № 1/2. - P. 509-519.

11 Shreif, Z. Taming ring morphology in 2D $\text{Co}(\text{OH})_2$ Liesegang patterns / Z. Shreif, L. Mandalian, A. Abi-Haydar, R. Sultan // The Owner Societies. - 2004. - P. 3461-3466.

12 Манаев, Е. И. Основы радиоэлектроники / Е. И. Манаев. - М. : Радио и связь, 1990. - 512 с.

13 Котур, В. И. Электрические измерения и электроизмерительные приборы / В. И. Котур, М. А. Скомская, Н. Н. Храмова. - М. : Энергоатомиздат, 1986. - 400 с.

14 Алукер, Ш. М. Электроизмерительные приборы / Ш. М. Алукер. - М. : Высшая школа, 1976. - 231 с.

15 Казачкова, Ф. А. Измерение сопротивления мостовым методом: учебное пособие / Ф. А. Казачкова, В. Г. Казачков. - Оренбург : ГОУ ОГУ, 2005. - 6 с.

16 Мейзда, Ф. Электронные измерительные приборы и методы измерений: перевод с английского / Ф. Мейзда. - М. : Мир, 1990. - 535 с.