

УДК 54(082)  
ББК 24я43  
С24

*Сборник основан в 2004 году*

Редакционная коллегия:

доктор химических наук, академик  
НАН Беларуси, профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);  
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);  
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;  
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;  
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;  
доктор химических наук, член-корреспондент  
НАН Беларуси, профессор *С. К. Рахманов*;  
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;  
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:

академик НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор *А. И. Лесникович*;  
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

---

Сборник включает статьи авторов, принявших участие в V Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2010», которая проводилась при поддержке МНТЦ (грант SB-111-WS-17-09).

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник статей «Свиридовские чтения», выпуск 6, включает статьи химиков — ученых и педагогов из научных учреждений и учебных заведений ряда стран. Сборник состоит из трех разделов и содержит статьи по химии гетерогенных и наноструктурных систем на основе неорганических соединений, химии молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам роли химии в современном обществе, философским проблемам химии как науки, задачам реформирования химического образования, организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе.

Объединение в одном сборнике научно-исследовательских и научно-методических работ представляется целесообразным, поскольку уровень научных исследований определяется квалификацией выполняющих их ученых, которая, в свою очередь, зависит от уровня подготовки, глубины знаний, умений и творческого потенциала специалистов, выпускаемых вузами.

Взаимодействие и сотрудничество ученых академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и преподавателей высшей школы как в науке, так и в сфере образования поддерживал и укреплял известный белорусский ученый-химик и педагог, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, создатель крупной школы в области неорганической химии и химии твердого тела Вадим Васильевич Свиридов (1931—2002). Под его руководством защитили диссертации более 70 кандидатов и 6 докторов химических наук. Более 35 лет В. В. Свиридов возглавлял кафедру неорганической химии химического факультета БГУ, был одним из создателей НИИ физико-химических проблем БГУ и его директором (1979—1993), входил в состав двух научных советов Академии наук СССР, был заместителем председателя совета Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, председателем трех советов по защите диссертаций, членом редакционных коллегий нескольких журналов и главным редактором журнала «Хімія: праблемы выкладання», членом экспертного совета ВАК Беларуси. По его инициативе было создано и около десяти лет успешно работало научно-методическое объединение преподавателей общей и неорганической химии вузов республики.

Представленные в сборнике статьи являются продолжением направлений научно-исследовательской и научно-методической деятельности В. В. Свиридова и возглавляемых им коллективов.

Тематика научных статей отражает современные и важные проблемы химии твердотельных неорганических, металлоорганических соединений и молекулярных систем, наиболее востребованных в разных отраслях промышленности. В сборнике широко представлены современные методы неорганического и органического синтеза: золь-гель технологии, высокотемпературный и

электрохимический синтез, получение разнообразных комплексных соединений и т. д. Важно подчеркнуть нашедшие отражение в многочисленных статьях проблемы управления структурой продуктов синтеза, определяющей их свойства. В числе таких продуктов рассмотрены наночастицы металлов и их оксидов, многокомпонентные системы оксидов, фосфаты, тонкопленочные материалы на основе металлов и халькогенидов, металлокомплексы. По этим причинам сборник представляет большой интерес для материаловедов.

Обращает на себя внимание прослеживаемый в статьях факт интеграции разных химических дисциплин, что обеспечивает синтез новых по составу и структуре материалов, а также дает возможность использовать разнообразные методы исследования из арсенала ряда химических наук (неорганическая, физическая, аналитическая, квантовая, органическая химия, электро- и нанохимия, химия твердого тела и др.).

В разделе по организации учебного процесса и преподаванию химии в высшей школе обсуждается роль химии в современном обществе, философские проблемы химии как науки, содержание химического образования в высшей школе, проблемы непрерывного химического образования в системе средняя школа — вуз — послеуниверситетское образование, процессы модернизации системы образования в высшей и средней школе, проблемы повышения качества подготовки специалистов-химиков (ученых, учителей и преподавателей, инженеров), обладающих багажом глубоких знаний, навыков, умений и способных к самообразованию, к принятию нетрадиционных и ответственных решений.

Сборник представляет интерес для ученых-химиков, преподавателей разных химических дисциплин, студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов, а также для инженеров — разработчиков новых материалов и технологий.

УДК 546.56:541.621:541.141.7

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, Д. М. ПАЛАГИН,  
А. С. МОЖЕЙКО, О. А. ИВАШКЕВИЧ

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ NO НА НЕЙТРАЛЬНЫХ, АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КЛАСТЕРАХ Ag<sub>8</sub>

В последние годы кластеры металлов привлекают пристальное внимание исследователей. Активно изучаются каталитические свойства кластерных систем. Кроме того, кластерная модель является эффективной при моделировании процессов адсорбции и гетерогенного катализа [1, 2].

Адсорбция молекулы NO с последующим ее восстановлением представляет собой интересную и актуальную научную проблему. Оксид азота (II) является одним из главных источников загрязнения атмосферы, выделяемым в больших количествах, в том числе и двигателями внутреннего сгорания. Было показано, что частицы серебра способны катализировать процесс восстановления оксидов азота [3—6]. Этой проблеме посвящен ряд теоретических работ. В частности, взаимодействие молекулы NO с малыми кластерами серебра изучалось в работах [7—9].

Ранее [9] нами было проведено исследование взаимодействия молекулы NO с тетрамерами серебра и меди. Показано, что наибольшим значением энергии характеризуется взаимодействие NO с кластерными анионами. В работе [10] нами проведено исследование адсорбции малых кластеров серебра на поверхности рутила. Следует отметить, что частицы серебра, нанесенные на поверхность некоторых оксидов металлов, являются эффективными катализаторами процессов восстановления оксидов азота [3—6]. В работе [10] нами установлены участки поверхности TiO<sub>2</sub>, предпочтительные для адсорбции кластеров серебра, а также определена структура наиболее стабильного кластера Ag<sub>8</sub> на поверхности TiO<sub>2</sub>.

В настоящей работе нами исследовались энергетические и геометрические характеристики различных структур, отвечающих взаимодействию NO с нейтральными, анионными и катионными кластерами Ag<sub>8</sub>. Целью исследования являлось определение геометрических параметров наиболее стабильных структур Ag<sub>8</sub>—NO, изучение механизма связывания, а также выявление факторов, способствующих фрагментации молекулы NO при взаимодействии с кластерами серебра.

Нами рассмотрены две различные структуры кластера Ag<sub>8</sub>: наиболее стабильный кластер в газовой фазе, характеризующийся группой симметрии

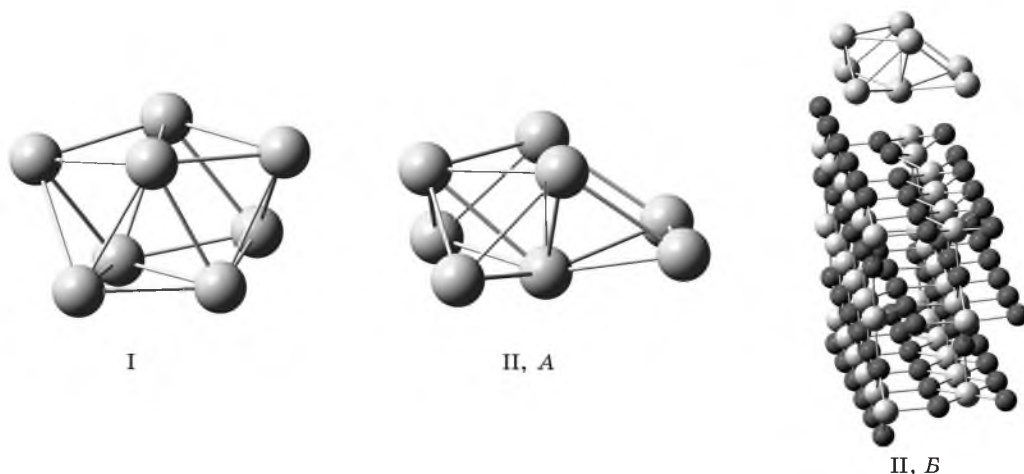


Рис. 1. Исходные структуры кластера  $Ag_8$ :

I — наиболее стабильный кластер в газовой фазе; II — наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности  $TiO_2$ , фрагмент периодической структуры (II, B) и индивидуальный кластер (II, A)

$D_{2d}$  [11] — структура I, и наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности  $TiO_2$  [10], характеризующийся группой симметрии  $C_1$  — структура II. Обе структуры изображены на рис. 1.

## ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT). Для расчетов применялся разработанный нами ранее функционал S2LYP [12]. Для атомов серебра использовался базисный набор LANL2DZ с эффективным потенциалом остова, включающим 28 электронов [13], для атомов азота и кислорода был использован базисный набор D95V(d) [14].

В случае структуры I проводилась полная оптимизация геометрических параметров комплекса  $Ag_8-NO$ , в то время как для структуры II координаты атомов серебра в процессе оптимизации были «заморожены» для сохранения исходной геометрии кластера, соответствующего структуре, адсорбированной на поверхности рутила.

## СТРУКТУРА I: НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫЙ КЛАСТЕР В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Молекула оксида азота (II) может выступать как в качестве донора, так и акцептора электронов. Свойства  $\pi$ -акцептора для NO более характерны [15], однако тип электронного эффекта зависит от природы частиц, взаимодействующих с молекулой NO. При взаимодействии с частицами, легко отдающими электроны (например, металлами), NO проявляет свойства  $\pi$ -акцептора. В этом случае частичный перенос электронной плотности с орбиталей металла на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь NO приводит к удлинению связи N—O и умень-

шению соответствующей колебательной частоты по сравнению с молекулой NO в газовой фазе. Следует отметить, что удлинение связи N—O в результате такого взаимодействия должно способствовать фрагментации.

С другой стороны, в случае взаимодействия молекулы NO с частицами, характеризующимися высоким сродством к электрону (например, с катионами), NO проявляет свойства донора электронов [16]. В этом случае частичный перенос заряда с разрыхляющей молекулярной орбитали NO на орбиталь катиона приводит к укорочению связи N—O и возрастанию соответствующей колебательной частоты по сравнению с молекулой NO в газовой фазе. Очевидно, что такой процесс затрудняет фрагментацию.

Ранее нами было показано [9], что эффективным способом установления положения адсорбции молекулы NO на кластерах серебра и меди является анализ формы соответствующих орбиталей кластера и молекулы NO. Мы предполагаем, что в процессе взаимодействия молекулы NO с нейтральным кластером Ag<sub>8</sub> происходит частичный перенос заряда с ВЗМО кластера на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь NO. Таким образом, взаимодействие происходит в основном между ВЗМО нейтрального кластера и спин-занятой молекулярной орбиталью (СЗМО) молекулы NO.

В случае взаимодействия с катионом перенос заряда осуществляется с  $\pi$ -разрыхляющей МО молекулы NO на СЗМО катиона Ag<sub>8</sub><sup>+</sup>, обладающей той же формой, что и ВЗМО нейтрального кластера. Таким образом, анализ формы ВЗМО кластера Ag<sub>8</sub> может дать нам информацию о возможных направлениях адсорбции.

В случае взаимодействия молекулы NO с анионным кластером Ag<sub>8</sub><sup>-</sup> частичный перенос заряда осуществляется с СЗМО анионного кластера, обладающей той же формой, что и НСМО нейтрального кластера, на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь NO. Таким образом, предсказание возможных направлений адсорбции может базироваться на анализе формы НСМО кластера Ag<sub>8</sub>.

ВЗМО и НСМО кластера Ag<sub>8</sub> (структура I), а также спин-занятая молекулярная орбиталь молекулы NO показаны на рис. 2.

В случае нейтральных и катионных комплексов Ag<sub>8</sub>—NO можно предложить два направления адсорбции: молекула NO может связываться с двумя различными атомами — положения над атомом — кластера Ag<sub>8</sub> (стрелки А и Б над ВЗМО на рис. 2). В случае анионного комплекса также существует два варианта: положение над атомом — молекула NO связывается с одним атомом серебра (стрелка Б над НСМО на рис. 2.); мостиковое положение — молекула NO располагается между двумя атомами серебра (стрелка А над НСМО на рис. 2).

Были проведены расчеты для всех описанных выше структур. Полученные структуры и соответствующие им ВЗМО показаны на рис. 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что наши предположения относительно возможных направлений адсорбции молекулы NO подтвердились. Расчетные значения энергий адсорбции, длин связи N—O и соответствующих им колебательных частот приведены в табл. 1. Энергия адсорбции рассчитывалась согласно следующему уравнению:

$$E_{\text{адс}} = (E_{\text{Ag}_8} + E_{\text{NO}}) - E_{\text{Ag}_8\text{NO}},$$

где  $E$  — полная энергия.

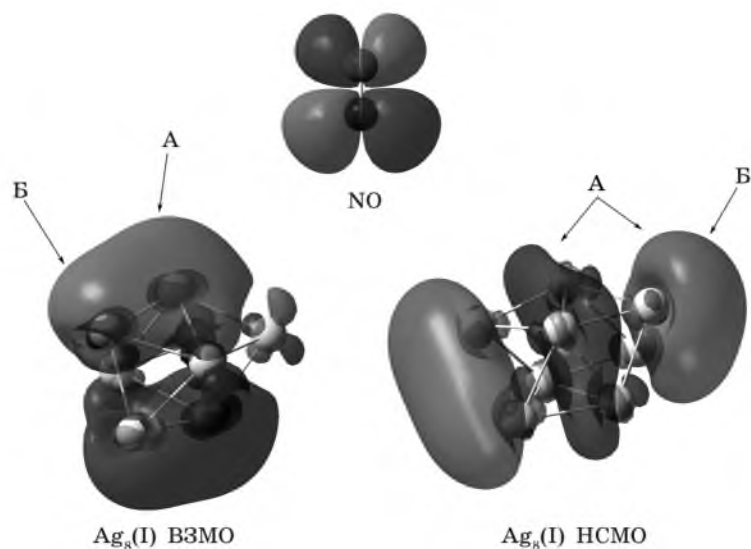


Рис. 2. Расчетные формы ВЗМО (слева) и НСМО (справа) кластера  $\text{Ag}_8$  (структура I), а также СЗМО молекулы NO (сверху). Возможные направления адсорбции молекулы NO показаны стрелками (пояснения в тексте)

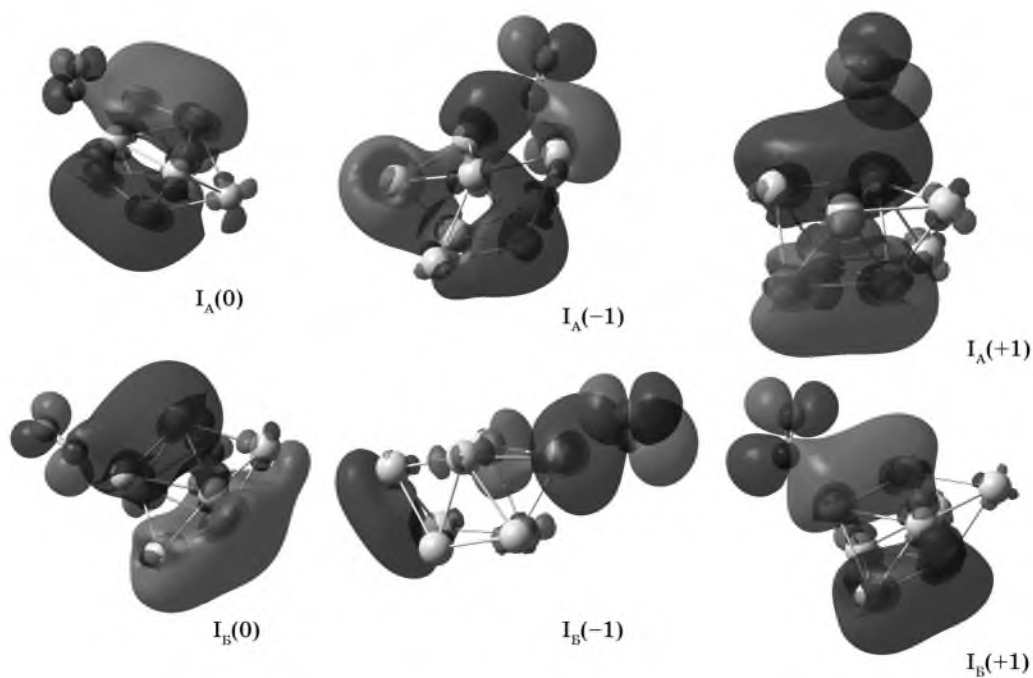


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов  $\text{NO}-\text{Ag}_8$  (структура I) и соответствующие им ВЗМО.  $I_A(0)$  и  $I_B(0)$  — нейтральные комплексы;  $I_A(-1)$  и  $I_B(-1)$  — анионы;  $I_A(+1)$  и  $I_B(+1)$  — катионы

Таблица 1

Рассчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag<sub>8</sub> (структура I) с молекулой NO\*

Свойства	Структура IA			Структура IB		
	нейтральный	анион	катион	нейтральный	анион	катион
Энергия адсорбции, эВ	0,44	0,79	0,37	0,52	0,62	0,32
Длина связи N—O, Å	1,159	1,195	1,146	1,160	1,199	1,146
Колебательная частота N—O, см <sup>-1</sup>	1925,3	1709,4	1935,2	1912,8	1691,2	1947,5

\* Рассчитанное S2LYP/D95V(d) значение длины связи для свободной молекулы NO составляет 1,151 Å.

Из данных табл. 1 видно, что значения энергии адсорбции увеличиваются в следующем ряду: E<sub>адс</sub> (катион) < E<sub>адс</sub> (нейтральный) < E<sub>адс</sub> (анион). Аналогичная зависимость наблюдается для длины связи N—O: R<sub>N—O</sub> (катион) < R<sub>N—O</sub> (нейтральный) < R<sub>N—O</sub> (анион). Эти результаты согласуются с данными наших предыдущих исследований взаимодействия молекулы NO с кластерами Ag<sub>4</sub> [9]. Рост значения длины связи сопровождается уменьшением соответствующей колебательной частоты: ν<sub>N—O</sub> (анион) < ν<sub>N—O</sub> (нейтральный) < ν<sub>N—O</sub> (катион), что также согласуется с предположениями, описанными в начале раздела. Таким образом, в случае структуры I в наибольшей степени способствовать фрагментации будет взаимодействие NO с анионным кластером серебра.

### СТРУКТУРА II: НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫЙ КЛАСТЕР, АДсорБИРОВАННЫЙ НА ПОВЕРХНОСТИ TiO<sub>2</sub>

Структура II представляет собой наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности стехиометрического рутила TiO<sub>2</sub> (110) [10]. Изображенная слева на рис. 1 (II, Б) система является фрагментом расчетной периодической структуры Ag<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub>. Очевидно, что в данном случае расположение молекулы NO сверху над поверхностью кластера Ag<sub>8</sub> представляет наибольший практический интерес. На рис. 4 приведены формы рассчитанных для структуры II ВЗМО и НСМО.

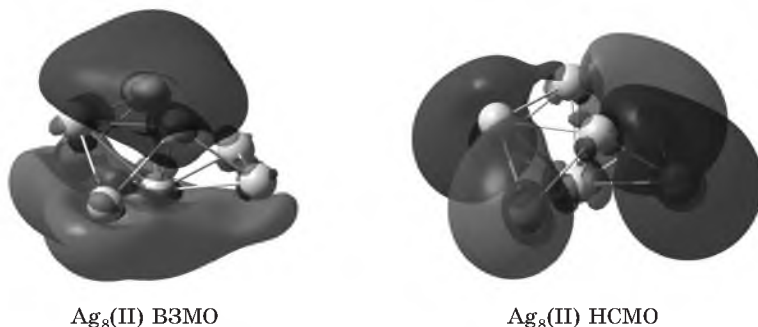


Рис. 4. Расчетные формы ВЗМО (слева) и НСМО (справа) кластера Ag<sub>8</sub> (структура II)





Как видно из рис. 4, ВЗМО характеризуется большой областью повышенной электронной плотности над поверхностью кластера, что обеспечивает выгодные условия для адсорбции молекулы NO над поверхностью кластера в случае с нейтральными и катионными комплексами. В случае анионной структуры, молекула NO может связываться с двумя атомами серебра одновременно (мостиковый тип адсорбции).

Нами были проведены расчеты трех структур с расположением молекулы NO над поверхностью кластера: нейтральный, анионный и катионный комплексы Ag<sub>8</sub>—NO. Полученные структуры комплексов Ag<sub>8</sub>—NO и соответствующие им ВЗМО показаны на рис. 5.

Следует отметить, что рассчитанные формы орбиталей отличаются от представленных на рис. 4. Анализ форм орбиталей комплексов (рис. 5) позволяет предположить, что ВЗМО и НСМО поменялись местами в результате взаимодействия кластера с молекулой NO. Для проверки этого предположения был проведен расчет энергии возбуждения электрона с МО 76 (ВЗМО) на МО 77 (НСМО) в рамках метода Time-Dependent DFT для обеих структур I и II (рис. 6). Расчеты

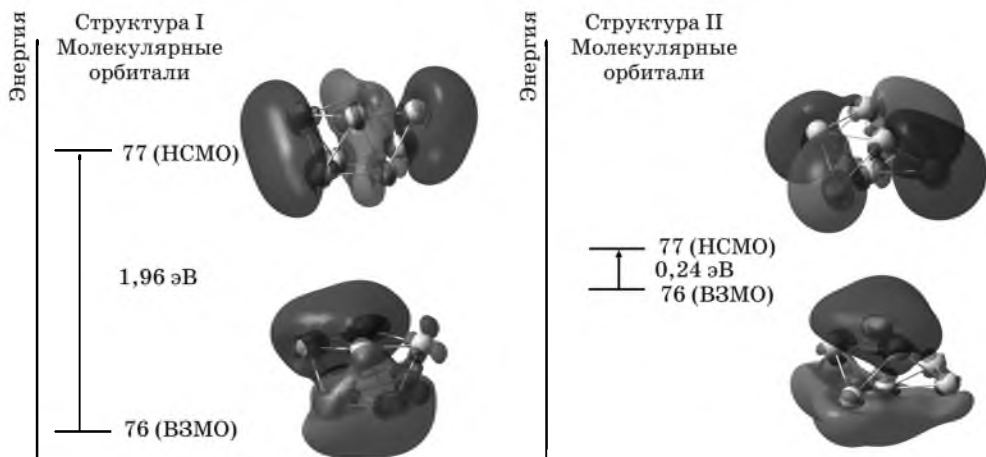


Рис. 6. Расчетные формы ВЗМО и НСМО структуры I (слева) и структуры II (справа) и соответствующие им энергии перехода ВЗМО→НСМО, рассчитанные методом TD-S2LYP/LANL2DZ

показали, что в случае структуры II ВЗМО и НСМО имеют довольно близкие энергии (0,24 эВ необходимо для соответствующего возбуждения), в то время как для структуры I аналогичная разница в энергии более чем в восемь раз больше (1,96 эВ). Этот факт объясняет наблюдаемую возможность замены ВЗМО на НСМО в случае структуры II.

Рассчитанные значения энергий адсорбции, длин связи N—O и соответствующих им колебательных частот приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag<sub>8</sub> (структура II) с молекулой NO

Свойства	Структура II		
	нейтральный	анион	катион
Энергия адсорбции, эВ	0,84	0,47	0,60
Длина связи N—O, Å	1,217	1,183	1,178
Колебательная частота N—O, см <sup>-1</sup>	1665,4	1667,8	1777,0

Из табл. 2 видно, что зависимость энергии адсорбции и длины связи N—O от заряда кластера отличается от таковой для структуры I. В данном случае наблюдается следующая зависимость:  $E_{\text{адс}}(\text{нейтральный}) > E_{\text{адс}}(\text{катион}) > E_{\text{адс}}(\text{анион})$ . Наиболее значительное увеличение длины связи N—O и наименьшая соответствующая колебательная частота также соответствуют комплексу с нейтральным кластером серебра. Таким образом, в случае структуры II (в отличие от структуры I) процессу фрагментации будет в наибольшей мере способствовать взаимодействие NO с нейтральным кластером серебра. Следует также отметить, что взаимодействие молекулы NO даже с катионным кластером для структуры II приводит к удлинению связи N—O, т. е. способствует фрагментации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности проведено квантово-химическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag<sub>8</sub> двух типов: самом устойчивом в газовой фазе (структура I) и наиболее устойчивом кластере на поверхности TiO<sub>2</sub> (структура II). Было показано, что в случае структуры I энергия адсорбции изменяется следующим образом:  $E_{\text{адс}}(\text{катион}) < E_{\text{адс}}(\text{нейтральный}) < E_{\text{адс}}(\text{анион})$ , что согласуется с результатами нашего предыдущего исследования для меньших кластеров серебра [9]. В случае структуры II наблюдается иная зависимость:  $E_{\text{адс}}(\text{анион}) < E_{\text{адс}}(\text{катион}) < E_{\text{адс}}(\text{нейтральный})$ . Данные по длинам связи N—O и соответствующим колебательным частотам также свидетельствуют о том, что для структуры II нейтральный кластер обеспечивает условия, наиболее способствующие дальнейшей фрагментации NO. Установлено, что в отличие от структуры I для структуры II, взаимодействие даже с катионным октамером серебра приводит к удлинению связи N—O, т. е. способствует фрагментации. Это важное заключение, если учесть результаты наших исследований распределения электронной плотности в системах Ag<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub> [10]. Нами установлено [10], что в

результате адсорбции на поверхности  $\text{TiO}_2$  кластер серебра приобретает положительный заряд. Более того, собственное состояние, вклад в которое ВЗМО кластера серебра большой, расположено для систем  $\text{Ag}_8/\text{TiO}_2$  выше уровня Ферми. Таким образом, облучение может способствовать переносу электронной плотности с ВЗМО  $\text{Ag}_8$  на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь молекулы  $\text{NO}$ , что будет способствовать фрагментации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Clotet A., Richart J. M., Illas F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. P. 7573—7578.
2. Dominguez-Ariza D., Sousa C., Harrison N.M. et al. // Surf. Sci. 2003. P. 185—197.
3. Sazama P., Capek L., Drobna H. et al. // J. Catal. 2005. Vol. 232. P. 302—317.
4. Breen J. P., Burch R., Hardacre C., Hill C. J. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 4805—4807.
5. Brown W. A., King D. A. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 2578—2595.
6. Meunier F. C., Breen J. P., Zuzaniuk V. et al. // J. Catal. 1999. Vol. 187. P. 493.
7. Zhou J., Xiao F., Wang W.-N., Fan K.-N. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2007. Vol. 818. P. 51—55.
8. Grönbeck H., Hellman A., Gavrin A. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 6062—6067.
9. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. // Comput. Mater. Sci. 2006. Vol. 35. P. 268—271.
10. Mazheika A. S., Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2010. Vol. 942. P. 47—54.
11. Handschuh H., Cha C.-Y., Bechthold P. S. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406—6422.
12. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 291. P. 664—665.
13. Hay P. J., Wadt W. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 299—310.
14. Dunning T. H. Jr., Hay P. J. // Modern Theoretical Chemistry, Ed. H. F. Schaefer III. New York: Plenum, 1976. Vol. 3. P. 1—28.
15. Treesukol P., Limtrakul J., Truong T. N. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 2421—2428.
16. Zhough M., Andrews L. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 2618—2625.

УДК 546.667'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ТУЛИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

В настоящей работе продолжены систематические исследования взаимодействия в системах  $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  (M — трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Yb}$ ,

Lu, Pr, Nd [1–10], для которых построены поля кристаллизации стабильных фаз и установлена последовательность кристаллизации фосфатов соответствующих металлов с повышением температуры и/или уменьшением влагосодержания исходных смесей. Предварительные результаты получены для остальных редкоземельных металлов [11, 12], а также для Al и Tl [13, 14]. Следует отметить, что МТС был разработан для изучения фазовых равновесий в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в нашем случае —  $H_2O$ ). Как показали выполненные ранее предварительные исследования [11], именно к такому типу относятся и система  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ .

К настоящему времени в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  установлено образование относительно небольшого количества фосфатов тулия [15–17]. Среди них ультрафосфат  $TmP_5O_{14}$  (форма II) [18], полифосфат  $Tm(PO_3)_3$  (форма C) [19], монофосфаты  $TmPO_4 \cdot 3H_2O$  и  $TmPO_4$  [20, 21]. Учитывая большое количество новых фосфатов иттербия и лютеция, полученных в ходе исследования фазовых равновесий в системах  $Yb_2O_3-P_2O_5-H_2O$  и  $Lu_2O_3-P_2O_5-H_2O$  методом тонкого слоя [7, 10], а также близость химических свойств Tm, Yb и Lu, можно с большой вероятностью ожидать, что применение МТС к системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  позволит помимо выявления общих закономерностей кристаллизации синтезировать также и новые фосфаты тулия.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  в интервале температур 20–300 °C в смеси с «умеренным» избытком фосфорной кислоты ( $P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$ ), выявление общих закономерностей кристаллизации фосфатов тулия, а также определение условий получения и идентификация новых соединений.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые равновесия в открытой системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  в интервале температур 20–300 °C (мольное соотношение в смеси  $P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$ ) исследованы с применением МТС [1]. В качестве исходных реагентов использовали  $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  х. ч. и  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,7$ ) квалификации х. ч. Исходную смесь помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклоуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия;  $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализа (оптический микроскоп ERGAVAL, Германия). Затем температуру повышали с шагом 25 °C и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе до постоянного веса.

Для идентификации новых соединений использовали РФА (порошковые рентгенограммы записывали в интервале углов  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, для индексирования порошкограмм использовали программу TREOR90 [22]), количественную и качест-

венную бумажную хроматографию, синхронный термический анализ (NETZSCH STA449 Jupiter, Германия) и химический анализ согласно [10]. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомolibдофосфатного комплекса, тулия — комплексометрически обратным титрованием избытка ЭДТА сульфатом цинка по методике, аналогичной определению алюминия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, схема процессов, происходящих в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ , аналогична схеме для ранее изученных систем  $Yb_2O_3-P_2O_5-H_2O$  и  $Lu_2O_3-P_2O_5-H_2O$  [7, 10]. В табл. 1 приведены температурные режимы кристаллизации фосфатов тулия, установленные в ходе изучения фазовых равновесий в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  с применением МТС. Ниже дано описание фосфатов тулия, кристаллизующихся в системе в порядке уменьшения влагосодержания и/или повышения температуры смесей.

$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Дигидрат кислого монофосфата тулия кристаллизуется при 20 °С из разбавленных растворов и/или при относительной влажности порядка 100 % в виде тонких скошенных призм. Сравнение его дифрактометрических характеристик с аналогичными данными ранее синтезированных  $YbH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $LuH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  [7, 10] указывает на сходство кристаллического строения соединений. В условиях эксперимента  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  является метастабильной фазой и по мере приближения системы к равновесному состоянию постепенно растворяется, а в реакционной смеси появляются кристаллы нового вещества.

Таблица 1

Фосфаты тулия, кристаллизующиеся в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$

Т, °С	Стабильная фаза	Метастабильная фаза
300	$Tm(PO_3)_3-II$	—
275		—
250		$Tm(PO_3)_3-C$
225		
200		
175	$TmHP_2O_7$	—
150		—
125	$Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$	—
100	$TmH_3(PO_4)_2$	—
75		—
50		—
20	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Таблица 2

Индексированные дифрактометрические данные  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$

<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %	<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %
2 0 0	9,91	9,91	8,92	100	6 0 1	36,36	36,36	2,469	1
1 1 0	13,77	13,77	6,43	<1	1 1 2	36,51	36,52	2,459	1
0 0 1	16,30	16,30	5,43	<1	7 1 0	37,61	37,60	2,390	5
-2 0 1	17,89	17,89	4,95	2	-7 1 1	39,14	39,13	2,300	1
4 0 0	19,89	19,89	4,46	35	8 0 0	40,41	40,42	2,230	3
1 1 1	21,93	21,93	4,05	1	3 1 2	40,51	40,51	2,25	3
-4 0 1	23,99	23,99	3,707	20	4 0 2	41,19	41,19	2,190	2
0 2 0	25,84	25,85	3,445	1	-8 0 1	41,57	41,57	2,171	5
3 1 1	27,00	26,99	3,300	10	1 2 2	—	43,23	—	—
4 0 1	27,55	27,55	3,235	3	7 1 1	43,24	43,25	2,091	3
5 1 0	28,14	28,15	3,169	2	6 2 1	45,16	45,15	2,006	<1
6 0 0	30,04	30,03	2,972	5	8 0 1	46,04	46,05	1,970	2
-6 0 1	32,24	32,24	2,774	8	-5 2 2	47,18	47,18	1,925	2
6 1 0	32,77	32,78	2,731	1	9 1 0	47,71	47,71	1,905	9
5 1 1	34,45	34,45	2,601	5	6 0 2	48,37	48,37	1,880	2
7 0 0	—	35,19	—	—	-9 1 1	48,46	48,46	1,877	2
-1 1 2	35,20	35,20	2,548	1	-8 0 2	49,12	49,12	1,853	3
-4 2 1	35,56	35,55	2,523	1	9 0 1	51,15	51,15	1,784	4

$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ . Стабильной фазой при 20 °С является полугидрат кислого монофосфата тулия, кристаллы которого имеют форму удлинённых скошенных призм. Индексированные дифрактометрические данные соединения приведены в табл. 2.  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 18,011(1)$ ,  $b = 6,888(2)$ ,  $c = 5,485(1) \text{ Å}$ ;  $\beta = 97,93(1)^\circ$  (критерии достоверности результатов индексирования:  $M_{20} = 37$ ,  $F_{20} = 61$ ,  $M_{30} = 28$ ,  $F_{30} = 50$ ,  $M_{34} = 27$ ,  $F_{34} = 50$ ). Как и в случае дигидратов, дифракционные характеристики  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$  и изотипных солей иттербия [7] и лютеция [10] также очень близки, что предполагает их изоструктурность.

Таблица 3

Индексированные дифрактометрические данные  $TmH_3(PO_4)_2$

<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %	<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %
0 0 1	9,90	9,91	8,92	100	-2 1 3	33,86	33,87	2,645	3
0 1 1	16,24	16,26	5,45	4	1 2 2	—	34,96	—	—
-2 0 1	17,41	17,37	5,09	3	-2 2 2	34,98	34,97	2,563	3
0 0 2	19,88	19,89	4,46	40	-4 1 1	35,24	35,23	2,545	1

Окончание табл. 3

$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
-1 0 2	—	19,90	—	—	4 1 0	35,78	35,77	2,508	1
2 0 1	20,92	20,93	4,24	<1	-3 1 3	—	37,39	—	—
2 1 0	—	20,93	—	—	2 0 3	37,41	37,41	2,402	3
-2 1 1	21,68	21,68	4,10	<1	4 1 1	39,10	39,10	2,302	1
1 0 2	23,08	23,08	3,850	50	2 1 3	39,72	39,71	2,267	6
-2 0 2	—	23,10	—	—	1 3 0	40,19	40,19	2,242	2
0 1 2	—	23,76	—	—	0 0 4	40,40	40,41	2,231	8
-1 1 2	23,77	23,76	3,740	1	-2 2 3	40,96	40,97	2,202	4
2 1 1	24,64	24,64	3,610	15	-5 0 1	—	40,98	—	—
0 2 0	25,91	25,90	3,436	2	0 1 4	42,58	42,58	2,122	15
0 2 1	27,80	27,79	3,207	3	-2 1 4	—	42,60	—	—
2 0 2	—	28,47	—	—	4 0 2	—	42,60	—	—
-3 0 2	28,49	28,49	3,130	5	4 2 0	—	42,60	—	—
0 0 3	30,02	30,03	2,974	3	0 3 2	—	44,40	—	—
-2 0 3	31,19	31,19	2,865	10	-1 3 2	44,41	44,41	2,038	<1
2 1 2	—	31,35	—	—	4 1 2	44,68	44,69	2,027	1
-2 2 1	—	31,35	—	—	2 3 1	44,91	44,92	2,017	1
-3 1 2	31,37	31,37	2,849	35	1 3 2	46,05	46,05	1,969	1
-1 1 3	32,25	32,25	2,774	1	2 2 3	—	46,06	—	—
1 0 3	32,82	32,83	2,727	5	-2 3 2	—	46,06	—	—
4 0 0	33,22	33,23	2,695	1	2 0 4	47,17	47,17	1,925	6

**TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** При повышении температуры до 50 °С вышеописанный полу-гидрат растворяется, а в смеси появляются иглоподобные кристаллы фосфата состава TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Как показал анализ его дифрактометрических данных (табл. 3), вещество изоструктурно с аналогичными солями Yb и Lu [7, 10] и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 11,011(3)$ ,  $b = 6,876(2)$ ,  $c = 9,117(2)$  Å;  $\beta = 101,90(2)^\circ$  (критерии достоверности результатов индексирования:  $M_{20} = 28$ ,  $F_{20} = 43$ ,  $M_{30} = 22$ ,  $F_{30} = 38$ ,  $M_{34} = 22$ ,  $F_{34} = 39$ ). TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> является стабильной фазой вплоть до 100 °С.

**Tm<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.** Смешанный по аниону кислый монофосфат-дифосфат тулия кристаллизуется при 125 °С в форме объемных скошенных призм. Ранее выполненный предварительный анализ его дифрактограммы [23] позволил определить параметры тригональной элементарной ячейки Tm<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>:  $a = 6,9092(2)$ ,  $c = 17,593(1)$  Å;  $Z = 2$ . Вещество изоструктурно с аналогичными фосфатами иттербия [7] и лютеция [10] и также является стабильной фазой при 125 °С.

**Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O (n < 1).** При повышении температуры до 150 °С Tm<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> медленно растворяется и в смесях появляются кристаллы

в виде тонких прямоугольных призм, принадлежащих кислему конденсированному фосфату состава  $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ ). В табл. 4 приведены индексируемые дифрактометрические данные этого соединения, на основании которых вычислены параметры его орторомбической ячейки:  $a = 12,007(2)$ ,  $b = 6,898(2)$ ,  $c = 6,876(1)$  Å (критерии достоверности результатов индексирования:  $M_{20} = 34$ ,  $F_{20} = 44$ ,  $M_{29} = 30$ ,  $F_{29} = 49$ ). К сожалению, на данном этапе из-за высокой химической стабильности соединения нам не удалось однозначно установить его анионный состав, что будет сделано в дальнейшем. Отметим лишь, что, судя по предварительным данным бумажной хроматографии, синтезированный  $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ ), вероятно, является смешанным по аниону кислым дифосфатом-тетрафосфатом тулия.

Следует отметить, что полученные нами кристаллографические характеристики  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ ,  $TmH_3(PO_4)_2$ ,  $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$  и  $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ ) являются предварительными. Окончательные данные будут получены в ходе выполнения полного рентгеноструктурного анализа этих соединений.

Таблица 4

Индексируемые дифрактометрические данные  $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ )

$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 1	12,87	12,86	6,88	25	1 1 3	42,19	42,19	2,140	10
2 0 0	14,74	14,74	6,00	100	2 1 3	44,24	44,25	2,046	2
2 0 1	19,62	19,61	4,52	75	6 0 0	45,28	45,28	2,001	30
0 0 2	25,90	25,89	3,440	30	5 2 0	—	46,02	—	—
1 2 0	26,86	26,87	3,317	35	5 0 2	46,06	46,07	1,969	4
3 1 1	28,85	28,85	3,092	10	6 1 0	—	47,26	—	—
0 1 2	28,98	28,99	3,079	10	6 0 1	47,28	47,27	1,921	4
1 1 2	29,94	29,95	2,982	30	0 3 2	—	47,53	—	—
4 1 0	32,51	32,50	2,752	90	3 1 3	47,54	47,54	1,911	7
4 0 1	—	32,52	—	—	5 2 1	47,98	47,98	1,895	7
3 2 0	34,30	34,29	2,612	2	6 1 1	49,18	49,19	1,851	2
4 1 1	35,08	35,09	2,556	4	4 0 3	—	50,03	—	—
3 2 1	36,78	36,77	2,442	10	2 3 2	50,05	50,04	1,821	15
1 2 2	37,67	37,66	2,386	7	4 3 1	51,77	51,77	1,764	7
0 3 0	39,15	39,14	2,299	5	4 1 3	51,86	51,87	1,762	8
4 0 2	39,84	39,83	2,261	3	6 0 2	52,91	52,90	1,729	10
4 2 1	41,98	41,97	2,150	8	3 3 2	53,05	53,05	1,725	10
2 0 3	—	42,17	—	—	0 4 0	—	53,06	—	—



**Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—C.** В условиях эксперимента Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O ( $n < 1$ ) является стабильной фазой и при 175 °С. Однако при повышении температуры до 200 °С в системе отмечается ряд превращений. По мере растворения кристаллов вышеописанного соединения в смеси появляются новые кристаллы, имеющие форму скошенных призм и принадлежащие известному соединению — полифосфату Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (форма C) [19]. Вещество принадлежит к обширному семейству полифосфатов трехвалентных металлов M(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—C (M = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ga, Y, Mo, Rh, In, Nd—Lu, Tl) [17]. Оно является метастабильной фазой в широком интервале температур (табл. 1) и при длительном выдерживании смесей выше 200 °С постепенно растворяется в маточном расплаве. В смеси при этом образуются кристаллы в форме удлинённых скошенных призм, принадлежащих новому соединению — среднему полифосфату тулия состава Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (форма II).

**Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II.** Полифосфат Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II является стабильной фазой в интервале температур 200—300 °С. Его индексированные дифрактометрические данные приведены в табл. 5. Полифосфат изоструктурен с известными соединениями семейства Ln(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II (Ln = Lu, Er, Y) [10, 24, 25]. Показано, что вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 10,886(1)$ ,  $b = 9,647(1)$ ,  $c = 6,948(1)$  Å;  $\beta = 91,69(1)^\circ$ ;  $Z = 4$  (критерии достоверности результатов индексирования:  $M_{20} = 38$ ,  $F_{20} = 86$ ,  $M_{30} = 32$ ,  $F_{30} = 83$ ,  $M_{53} = 19$ ,  $F_{53} = 67$ ).

Таблица 5

Индексированные дифрактометрические данные Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II

$h k l$	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}^* \text{ \AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}^* \text{ \AA}$	$I, \%$
0 0 1	12,74	12,74	6,95	3	-2 2 2	35,49	35,49	2,527	9
-1 0 1	14,92	14,92	5,93	2	4 0 1	35,77	35,78	2,508	1
1 0 1	15,33	15,32	5,78	10	2 2 2	36,23	36,22	2,477	10
0 1 1	15,71	15,71	5,64	55	-4 1 1	—	36,30	—	—
2 0 0	16,28	16,28	5,44	5	3 0 2	36,32	36,31	2,472	10
0 2 0	18,38	18,38	4,82	15	4 1 1	37,02	37,01	2,426	6
2 1 0	18,71	18,71	4,74	25	0 4 0	37,26	37,25	2,411	10
-2 0 1	20,43	20,42	4,34	6	4 2 0	37,94	37,94	2,370	2
-2 1 1	—	22,42	—	—	-1 3 2	—	38,86	—	—
0 2 1	22,43	22,42	3,961	30	0 0 3	38,87	38,87	2,315	3
2 1 1	22,96	22,97	3,870	20	1 3 2	39,19	39,20	2,297	1
-1 2 1	23,76	23,75	3,742	5	0 4 1	39,52	39,52	2,278	15
1 2 1	24,02	24,01	3,702	3	-1 0 3	—	39,53	—	—
2 2 0	24,66	24,65	3,607	100	-3 2 2	—	40,01	—	—
0 0 2	25,64	25,63	3,472	65	0 1 3	—	40,02	—	—
3 1 0	26,22	26,23	3,396	1	1 0 3	40,03	40,02	2,251	9
-1 0 2	26,70	26,69	3,336	4	1 4 1	—	40,50	—	—

Окончание табл. 5

$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
1 0 2	27,16	27,16	3,281	8	4 2 1	40,52	40,51	2,225	4
-3 0 1	27,39	27,38	3,254	1	2 4 0	40,91	40,90	2,204	10
-1 1 2	28,29	28,28	3,152	20	3 2 2	40,98	41,00	2,201	10
1 1 2	28,73	28,72	3,105	20	-4 0 2	41,54	41,53	2,172	1
3 1 1	29,57	29,58	3,019	1	2 3 2	42,00	42,01	2,150	1
-2 0 2	30,10	30,09	2,967	2	5 1 0	42,54	42,55	2,123	1
0 3 1	30,60	30,61	2,919	1	-2 1 3	43,00	43,01	2,102	2
-2 1 2	31,51	31,52	2,837	1	4 3 0	43,54	43,54	2,077	8
0 2 2	31,72	31,72	2,819	1	-1 2 3	43,92	43,92	2,060	8
2 3 0	—	32,31	—	—	2 1 3	—	43,93	—	—
2 1 2	32,33	32,32	2,767	10	5 0 1	—	43,93	—	—
4 0 0	32,91	32,90	2,719	6	1 2 3	44,37	44,37	2,040	5
3 2 1	33,76	33,76	2,653	5	5 1 1	44,98	44,97	2,014	
4 1 0	34,22	34,22	2,618	7	-4 3 1	45,24	45,25	2,003	10
-2 3 1	34,67	34,67	2,585	5	-3 0 3	—	45,84	—	—
-4 0 1	—	35,04	—	—	4 3 1	45,85	45,85	1,978	10
2 3 1	35,05	35,05	2,558	15	3 3 2	46,29	46,28	1,960	5

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  в интервале температур 20—300 °С и соотношении реагентов  $P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$ . Определены условия получения семи фосфатов тулия, шесть из которых получены впервые. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °С в системе  $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$  последовательно кристаллизуются  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (метастаб.),  $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ ,  $TmH_3(PO_4)_2$ ,  $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$ ,  $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ ),  $Tm(PO_3)_3-C$  (метастаб.), и  $Tm(PO_3)_3-II$ . Определены основные кристаллографические характеристики полученных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
2. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
3. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40, № 11. С. 1907—1913.
4. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
5. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91—98.
6. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231—234.

7. *Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
8. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2007. С. 98—102.
9. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2—4 октября 2007 г.). Минск: Беларус. наука, 2008. С. 148—154.
10. *Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 72—79.
11. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
12. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 51—56.
13. *Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277—280.
14. *Selevich A. F., Lyakhov A. S.* // The 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. 0—7.
15. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
16. *Averbuch—Pouchot M.—T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
17. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
18. *Bagieu—Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93. № 5—6. P. 505—508.
19. *Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
20. *Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 10, С. 2753—2757.
21. *Krstanovic J. R.* // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896—897.
22. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
23. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2003. Vol. 16. P. 27—32.
24. *Дорохова Г. И., Карпов О. Г.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677—680.
25. *Graia M., Driss A., Jouini T.* // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 393—402.

УДК 548.73:(546.72+546.73+546.74)

Ю. А. ЗАХАРОВ, В. М. ПУГАЧЁВ,  
В. Г. ДОДОНОВ, А. Н. ПОПОВА

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — КОБАЛЬТ

Наноразмерные (НР) порошки  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ , а также многокомпонентные системы на их основе изучаются весьма интенсивно, т. к. относятся к классу наиболее перспективных магнитных материалов. В то же время комплексные исследования синтеза и свойств этих материалов (физико-химические модели процессов при получении, форморазмерные характеристики, морфология частиц, фазовые портреты систем и др.), особенно при получении их химически-

ми методами в условиях близких к равновесным при комнатных температурах практически отсутствуют.

Настоящая работа относится к циклу проводимых нами исследований в этой области и содержит изложение результатов, полученных в развитие опубликованных в работах [1—5].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика получения порошков двухкомпонентных наноразмерных металлов (ДНМ), в том числе наноразмерных твердых растворов (НТР), системы железо — кобальт аналогична изложенной в [4]. Перечень изучаемых свойств ДНМ и используемое оборудование подобны приведенным в [1, 2, 4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия восстановления  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Co}^{+2}$  в водных растворах их солей до атомарных металлов определяются в первом приближении из диаграммы  $E_{\text{Red/Ox}} - \text{pH}_{\text{среды}}$  [6], с необходимым дополнительным учетом влияния температуры и соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых соединений.

На этапах формирования ядер (зародышей) металлов и их роста, при строгом рассмотрении требуется также учитывать влияние размера ядер на  $E_{\text{Red/Ox}}$  реакции, что является, однако, сложной задачей, в настоящее время не рассматриваемой.

Согласно [6] процесс восстановления гидразингидратом необходимо проводить в сильнощелочной среде, и при этом принимать меры против загрязнения ДНМ гидроксидами. С этой целью оптимизацию условий получения ДНМ проводили в режиме многофакторных экспериментов, варьируя температуру, pH среды, концентрации и скорости подачи реагентов, величину сверхстехиометрического избытка восстановителя. В результате в качестве условий синтеза наноразмерных систем Fe—Co с наибольшей воспроизводимостью по форме и размерам частиц и минимальными содержаниями гидроксидов и поверхностных (островковых) примесных соединений на основе данных рентгенофазового (РФА), рентгенофлуоресцентного (РФЛА) и деривато-масс-спектрометрического (ДМА) анализов установили следующие параметры: температура 80 °С, pH 12—13; концентрация  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  4 моль/дм<sup>3</sup>. Эти условия являются оптимальными, отклонения от них приводят к сложным эффектам, рассматриваемым в настоящее время.

Для области температур ниже 350—400 °С диаграммы состояния системы Fe—Co, тем более — фазовый портрет ДНМ, неизвестны, что потребовало начать работу в этом направлении.

РФА показал, что в области составов, весьма богатых кобальтом ( $\geq 90$  вес. %), система составлена из гексагональной фазы кобальта (термодинамически устойчивой при относительно низких температурах) и фазы, имеющей признаки твердого раствора железа в ГЦК (высокотемпературной) фазе кобальта; в незначительных количествах присутствует также  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и, возможно, фаза ГЦК-кобальта. Это наблюдение (в части формирования гексагональной фазы Co в обсуждаемой области составов при 80—90 °С) качественно согласуется с экстраполяци-

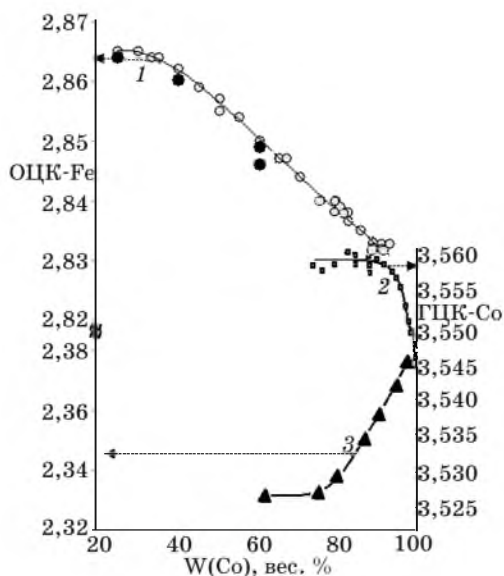


Рис. 1. Зависимости от состава параметров элементарных ячеек:  
1 — для НТР Fe—Co (ОЦК); 2 — FeCo (ГЦК);  
3 — смешанного гидроксида

водных растворов в щелочной среде является образование в качестве промежуточных продуктов смешанных монофазных гидроксидов соответствующих металлов переменного состава. Последнее понятно из общих соображений, т. к. последующее восстановление таких систем при температурах вблизи комнатной (т. е. в условиях слабой диффузии) только и может привести к образованию НТР. Образования промежуточных гидроксидов следует ожидать в нашем случае из рассмотрения диаграммы  $E_{\text{Red/Ox}} - \text{pH}_{\text{среды}}$  (рис. 1). Действительно, для рассматриваемых систем в области 98—80 вес. % Co, при получении в оптимальных условиях, они наблюдаются в следовых количествах и более отчетливо — в условиях неполного восстановления; при этом на рентгенограммах проявляются не отдельные фазы гидроксидов двухвалентных металлов бруситового типа, а присутствуют слабые линии похожей на этот тип фазы со смещением в область больших углов, т. е. оно имеет аномальный характер.

Было показано, что смешанные гидроксиды  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$  склонны к окислению с образованием фазы типа  $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Co}(\text{OH})_2$ .

В области составов с 80—90 вес. % Co система также двухфазна; наряду с ГЦК фазой «предельного» состава (91 % Co) (с независимым от состава в области 9—20 вес. % Fe параметром решетки — рис. 1) формируется ОЦК фаза, представляющая собой твердый раствор кобальта в ОЦК решетке  $\alpha$ -Fe. В пользу последнего говорит выполнение правила Вегарда для системы Fe—Co (ОЦК) в широкой области соотношений Fe/Co (90—35 вес. % Co). При изменении состава (соотношения компонент) интенсивности дифракционных рефлексов закономерно изменяются и при 22 вес. % Fe система становится монофазной, со-

ей к этим температурам результатов, приведенных в [7, 8] для области 300—450 °C.

Нагрев указанных образцов до 300 °C практически не изменяет соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов от ГЦК и гексагональной фаз, однако после прогрева при температуре выше 500 °C гексагональная фаза кобальта практически не фиксируется, что также согласуется с [7, 8].

Признаком того, что ГЦК фаза представляет собой твердый раствор железа в кобальте с ограниченной областью гомогенности, является близкая к линейной зависимость параметра решетки от состава (рис. 1) и отсутствие в этой области составов признаков фазы железа. В [2, 4] было показано, что важным фактором формирования твердых растворов ДНМ при их синтезе в реакциях восстановления из

держателю лишь раствор Fe—Co (ОЦК). Прогрев двухфазных составов в атмосфере гелия приводит к уменьшению интенсивности линий Fe—Co (ОЦК) фазы; эффект возрастает с увеличением температуры прогрева.

При 700 °С составы с 88 вес. % и 90 вес. % Co содержат лишь одну фазу Fe—Co (ГЦК) с параметром решетки, соответствующим «предельному» составу (91 % Co) ГЦК, а состав с 85 вес. % Co — также и следовые количества ОЦК фазы.

В области 22—60 вес. % Fe полученные в оптимальных условиях составы однофазны и представляют собой практически свободный от гидроксидов твердый раствор кобальта в ОЦК решетке железа с нижней границей растворимости кобальта вблизи 38 вес. % (рис. 1). При содержании Fe  $\geq$  65 вес. % формируется примесная фаза FeCoOОН, количество которой возрастает пропорционально увеличению содержания железа; параллельно этому наблюдается уменьшение интенсивности основного рефлекса от фазы Fe—Co (ОЦК).

Прогрев составов до 250—350 °С приводит к термораспаду FeCoOОН (что соответствует результатам ДМА) с образованием, вероятнее всего, шпинели  $CoO \cdot Fe_2O_3$ .

На основании полученного массива результатов был составлен фазовый портрет наноразмерной системы Fe—Co, который следует рассматривать, однако, лишь в качестве первого приближения, требующего уточнений (рис. 2).

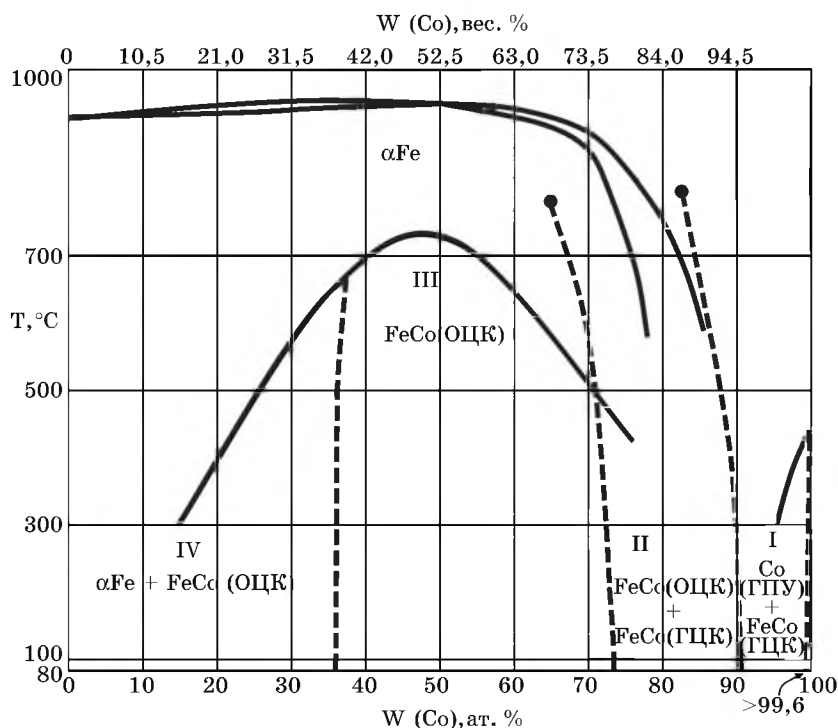


Рис. 2. Фазовый портрет ДНМ Fe—Co в низкотемпературной области (---) и фрагмент диаграммы состояния системы Fe—Co согласно [7, 8] (—)

Наиболее четко установленной является фазовая область III — система монофазна, по данным РФА, ДМА и РФЛА (в области содержания  $\text{Co} \geq 40$  вес. %) практически не содержит примеси гидроксидов (за исключением поверхностных nanoостровковых образований — см. ниже), соотношения  $\text{Fe}/\text{Co}$  согласно РФЛА соответствуют относительным содержаниям компонент при синтезе и не изменяются при травлении составов в разбавленной  $\text{HCl}$ . Эти результаты в совокупности с выполнением правила Вегарда и показанной неизменностью параметра решетки при прогреве в атмосфере гелия до  $600^\circ\text{C}$  (рис. 1) являются доказательствами формирования в данной области составов равновесного твердого раствора.

Комплекс результатов электронной микроскопии, малоуглового рассеяния (МУР), анализ уширения рентгенодифракционных линий в сочетании с результатами РФЛА, измерений удельной поверхности и пористости образцов  $\text{Fe}-\text{Co}$  разного состава до и после различного вида их обработок позволил в развитие ранее сделанных выводов [2] получить информацию о размерах, форме и морфологии частиц ДНМ системы  $\text{Fe}-\text{Co}$ .

1. В диапазоне составов, охватывающих фазовые области II, III и IV, ДНМ сформированы в основном из агломератов, состоящих из частиц значительно меньших размеров (за пределами уверенного разрешения микроскопа JEOL JSM 6390); агломераты блокируются в свою очередь в достаточно крупные, видимо, рыхлые глобулы. При увеличении в ДНМ содержания кобальта агломераты постепенно изменяют свою форму от фракталоподобных (в системах, богатых железом) до сфероподобных (в системах, насыщенных кобальтом). Типичные микрофотографии приведены на рис. 3.

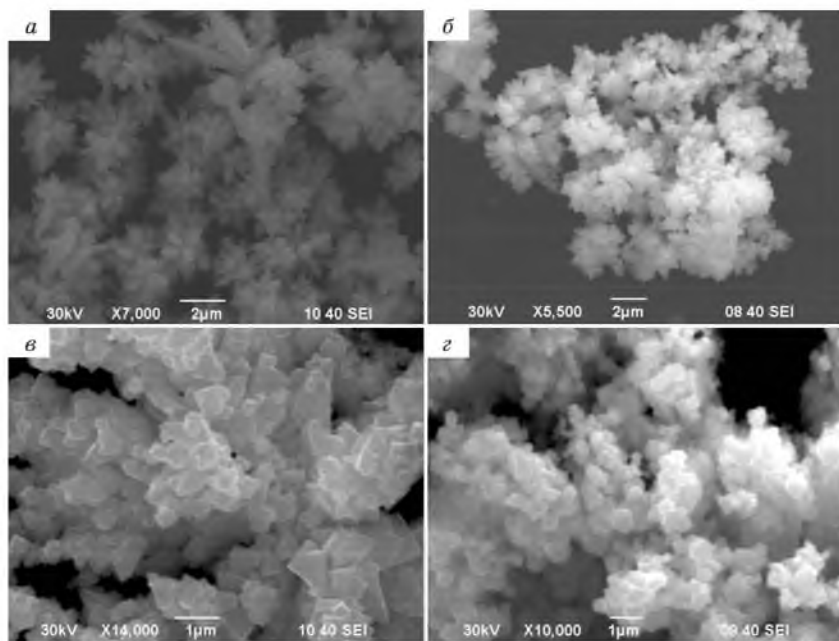


Рис. 3. Типичные размеры и формы агломератов I и II уровней для составов:  
*a* —  $\text{Fe}/\text{Co} = 10/90$ ; *б* —  $\text{Fe}/\text{Co} = 35/65$ ; *в* —  $\text{Fe}/\text{Co} = 60/40$ ;  
*г* —  $\text{Fe}/\text{Co} = 70/30$

2. Оценки распределения частиц по размерам, проведенные для области 5—20 нм методом МУР, а для частиц размерами более 50 нм — сопоставлением результатов электронной микроскопии и МУР (типичные результаты приведены на рис. 4), показали, что в соответствии с п. 1 типичным для всех рассмотренных составов является тримодальное распределение частиц по размерам: фракция 5—15 нм, агломераты (I уровня) с широким распределением и максимумами в области 150—250 нм (в зависимости от химического состава частиц) и крупные агломераты (II уровня) микронных размеров. При этом размеры частиц собственно нанометровой фракции у ДНМ Fe—Ni [4, 5] и Fe—Co практически совпадают, а агломераты I уровня для системы Fe—Co несколько более крупные. В области 700 °С, судя по результатам МУР, реализуется спекание частиц — фракция 5—15 нм постепенно исчезает, а агломераты I уровня укрупняются (рис. 4).

3. Морфология частиц в области составов с 30—90 вес. % Co описывается в рамках следующей модели, являющейся общей для ДНМ в триаде Fe—Co—Ni и для индивидуальных наноразмерных Co и Ni [2], получаемых в оптимальных условиях методом восстановления гидразингидратом соответствующих хлоридов в щелочной среде.

Фракция 5—15 нм, составленная из нанокристаллитов (НК), определяет уширение дифракционных линий. Область размеров НК, установленная из уширения и по результатам МУР, совпадает. На размеры НК практически не влияют условия синтеза ДНМ, они не диспергируются при ультразвуковой об-

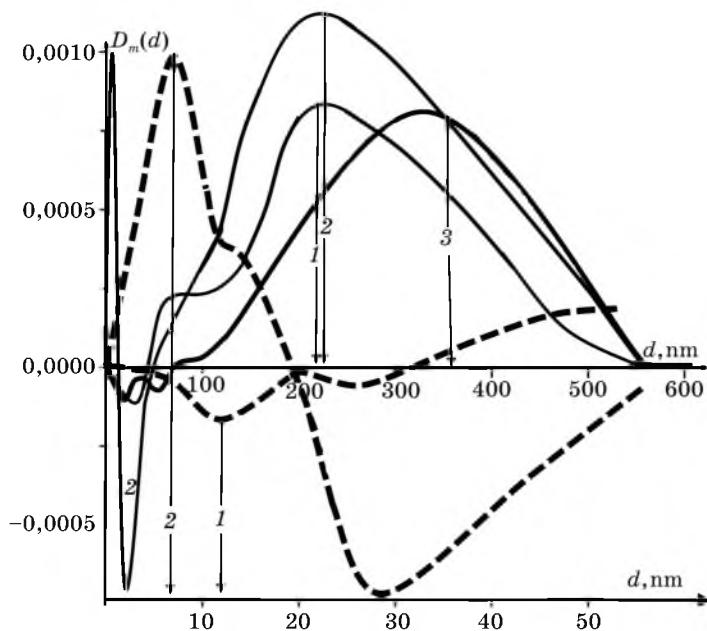


Рис. 4. Массовые функции распределения частиц по размерам для системы Fe/Co = 10/90 до прогрева (1) и после прогрева при 300 °C (2) и при 700 °C (3)



работке или при облучении мощными импульсами ускоренных электронов с энергией 100—200 кэВ и токами в импульсе до 3 кА/см<sup>2</sup>.

НК блокируются в агломераты I уровня, форма и размеры которых зависят от состава и условий получения ДНМ. Эти агломераты весьма компактны, что следует из измерений микропористости, и устойчивы — не разрушаются при прессовании и ультразвуковой обработке.

Агломераты I уровня блокируются, в свою очередь, в крупные рыхлые ассоциаты произвольной формы, которые легко разрушаются при ультразвуковой обработке водных суспензий до слагающих их агломератов I уровня.

Обращает на себя внимание наблюдаемый наиболее отчетливо для составов фазовых областей II и IV эффект «завала» в отрицательные значения функций распределения по размерам НК, который усиливается после прогрева образцов в области 300 °С в инертной атмосфере (рис. 4).

Согласно теории МУР [9], такой эффект связан вероятнее всего с наличием на поверхности рассеивающих частиц фазы с промежуточным (между плотностью частицы и среды) значением рассеивающей плотности.

Результаты РФА и ДМА (рис. 5) свидетельствуют, что в составах, отвечающих фазовым областям II и IV, имеется в незначительных количествах примесь гидроксидов, которые при температуре  $\geq 200$  °С превращаются для составов фазовой области II в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а для области IV в  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Этому соответствуют и данные РФЛА, показавшие возрастание кислорода в составах, отвечающих областям II и особенно IV относительно составов фазовой области III. С учетом развитости поверхности ДНМ (по результатам измерений методом БЭТ  $S_{\text{уд.}} = 11\text{—}16$  м<sup>2</sup>/г для образцов с разным составом) состояние поверхности и характер термостимулируемых поверхностных превращений были специально рассмотрены методом ДМА.

Дериватограммы с одновременным масс-спектрометрическим анализом выделяющихся при линейном нагревании образцов газообразных продуктов были получены для всей рассматриваемой области составов (Fe/Co от 9/1 до 1/9) с шагом изменения в 10 вес. %. Типичные результаты для всех выделенных фазовых областей представлены на рис. 5.

Выделяются в качестве типичных три температурные области протекания поверхностных реакций, сопровождающихся изменениями веса образцов и выделением газообразных продуктов.

При 100—120 °С имеет место десорбция  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  со слабым эндотермическим эффектом, причем поверхность ДНМ захватывает в основном воду и лишь в следовых количествах  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  (см. отношения ионных токов, соответствующих  $m/e$  18, 32 и 44). Сорбционная способность составов из фазовых областей III и IV относительно меньше, чем для областей I и II. Исходя из относительно низких температур десорбции, практической независимости их от составов образцов, и на основе оценок — с учетом величин удельных поверхностей, потери веса при десорбции и пренебрегая сорбцией  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , можно сделать обоснованное предположение, что характер адсорбции — физический, близкий к монослойному. Наблюдаемые в режиме ДМА в области 190—210 °С (для составов, отвечающих фазовым областям I и II) и при 240—250 °С (для составов из областей III и IV) эндотермические превращения естественно отнести к термораспаду гидроксидов. Действительно, газообразным продуктом являет-

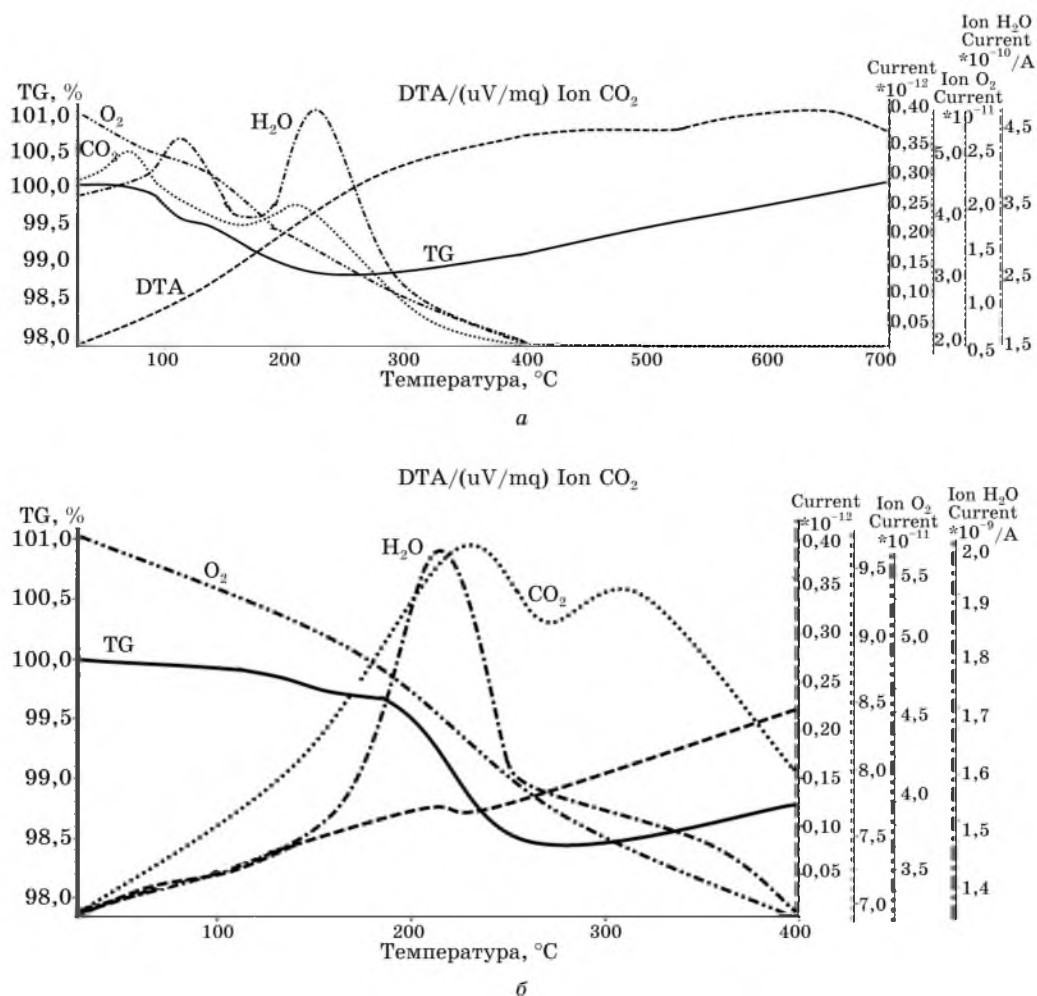


Рис. 5. Дериwато-масс-спектрограммы составов Fe/Co = 10/90 (а), Fe/Co = 70/30 (б)

ся практически лишь вода, а температурные области превращений близки к установленным РФА для разложения гидроксидов в изотермическом режиме.

В качественном согласии с результатами РФА и РФЛА находится вытекающий из ДМА вывод о больших, чем в твердом растворе Fe—Co (ОЦК) содержаниях гидроксидов в составах, отвечающих фазовым областям I, II и особенно IV. При этом интенсивность процессов (величины потери веса образцов, тока ионов при масс-спектрометрии продуктов, эндотермических эффектов), достаточно резко изменяется при варьировании соотношения Fe/Co, именно вблизи границ фазовых областей II и III, а также — особенно выражено — III и IV (рис. 2), подтверждая реальность построенного фазового портрета.

При температурах выше 280 °C (характерных для каждой фазовой области) наблюдается слабое окисление ДНМ в обедненной по кислороду среде, протекающее также специфично для каждой группы составов.

Твердый раствор Fe—Co (ОЦК) весьма коррозионно устойчив во всем диапазоне составов, отвечающих фазовой области III; скорости и глубины окисления в условиях эксперимента заметно меньше, чем в случае составов, отвечающих двухфазным областям I, II и отчасти IV. При термостатировании ниже 300 °С образцы практически не окисляются. При переходе из области твердого раствора в двухфазную область IV наряду со значительным увеличением количества гидроксидов резко возрастают скорость и глубина коррозии составов, однако, при дальнейшем увеличении соотношения Fe/Co (содержание кобальта  $\leq 30$  вес. %) наряду с ростом содержания гидроксидов наблюдается резкое снижение скорости окисления. Составы в среде, обедненной по кислороду, устойчивы к коррозии при термостатировании до  $\approx 400$  °С. Изложенные результаты, с учетом данных МУР (рис. 4), позволяют предположить, что причиной пассивации высоконасыщенных железом ДНМ Fe—Co является образование при термораспаде поверхностного сложного гидроксидного слоя  $Fe_3O_4$  ( $CoO \cdot Fe_2O_3$ ) достаточной толщины, покрывающего всю поверхность частиц ДНМ. Высокая компактность и «нулевая» микропористость агломератов I уровня (см. выше) позволяют считать, что имеет место пассивация именно этих частиц; сфероподобная форма их для рассматриваемых составов (рис. 3, г) облегчает поверхностную защиту от окисления, а оцененная приблизительно из данных МУР толщина оксидного слоя составляет  $\sim 8$  нм.

Для оценки перспектив применения наноразмерных систем Fe—Co, в том числе для получения коррозионно-устойчивых наноразмерных составов, требуется дальнейшее более полное изучение особенностей ДНМ Fe—Co.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 79—83.
2. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6 (1). С. 249—254.
3. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. I Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснано 2008». М. 2008. Т. 1. С. 759—761.
4. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н. // Перспективные материалы. 2010. № 3.
5. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. II Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснано 2009». М. 2009. Т. 1. С. 759—761.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Изд-во «Университетское», 1987. 270 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояний двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985.
9. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.

УДК 621.357.7

Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

## СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНО- И МИКРОФАЗ И МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется электрохимическому синтезу композиционных материалов, представляющих собой металлическую матрицу с инкорпорированными частицами оксидов, карбидов, боридов и других фаз внедрения [1—4]. Повышенный интерес к системам такого рода связан с перспективами получения на их основе функциональных покрытий, обладающих улучшенными механическими свойствами и высокой химической стабильностью. Хотя общая картина процессов, протекающих при электрохимическом соосаждении металла и дисперсных фаз, исследована достаточно подробно [1], однако возможность управления механическими свойствами композитов за счет целенаправленного изменения структурно-морфологических и электрохимических характеристик внедряющихся частиц остается во многом неисследованной. Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики и механизма электрохимического синтеза металл-оксидных композитов за счет соосаждения никеля как матричного металла с высокодисперсными оксидными фазами различной морфологии и природы (в частности, обладающими собственной редокс-активностью), а также гетероструктурами типа «оксид — оксид».

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные металл-оксидные покрытия наносили на фольгированный медью стеклотекстолит из суспензионного электролита осаждения следующего состава:  $\text{NiSO}_4$  — 200 г/л,  $\text{NiCl}_2$  — 50 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 35 г/л, содержание дисперсной фазы в электролите-суспензии — 0,5 г/л; pH 4,5—5,5; плотность катодного тока — 2 А/дм<sup>2</sup>. Полученные покрытия имели толщину 20 мкм.

В качестве фаз внедрения использовали нано- и микрочастицы  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 1), которые были получены сольвато-термическим методом путем поликонденсации соответствующих оксокислот. Поскольку, как было показано ранее [5], высокодисперсный  $\text{MoO}_3$  неустойчив и постепенно растворяется в растворе электрохимического осаждения никеля, на поверхность частиц триоксида молибдена дополнительно осаждали оболочку из  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что позволяло получить стабильные электролиты.

Размерно-морфологические характеристики использованных оксидных дисперсий, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа ЛЕО-1420 с электронным микрозондом. Концентрацию инкорпорированной оксидной фазы в пленке композита определяли эмиссионным методом с ис-

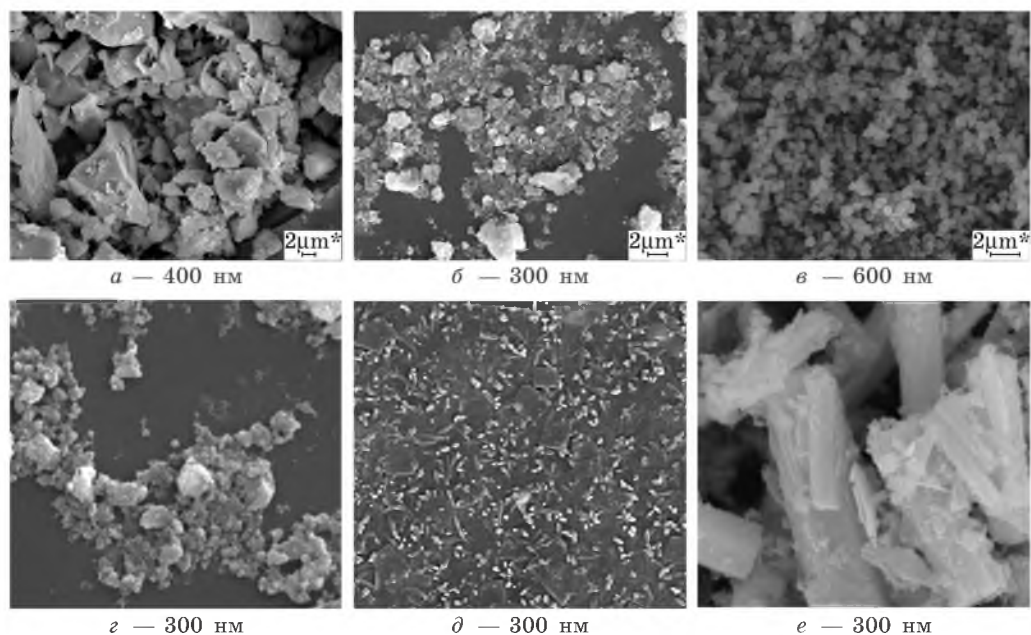


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц SnO<sub>2</sub> (а), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), TiO<sub>2</sub> (в), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (д) и частиц MoO<sub>3</sub>, модифицированных поверхностным осаждением V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (е)

пользованием спектрометра Spectroflame ICP. Исследования методами рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии выполняли, соответственно, с использованием спектрометров Quantum 2000PHI и Perkin Elmer PM600.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из диаграмм прироста массы, приведенных на рис. 2, видно, что в присутствии оксидных частиц скорость осаждения композита несколько возрастает, причем указанный эффект наиболее выражен для частиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и гетероструктуры MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В случае электрохимически инертных частиц TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдающееся увеличение скорости осаждения можно объяснить формированием более развитой поверхности и подавлением процесса выделения водорода. В случае частиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> формированию композита способствует наличие у указанных оксидов выраженной редокс-активности (последнее обстоятельство хорошо прослеживается по данным электрохимических измерений — рис. 3, а). Эта редокс-активность открывает возможность для прямого восстановления ионов никеля на поверхности внедряющейся оксидной фазы, что создает благоприятные условия для зарастания инкорпорированных частиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> матричным металлом. Результатом является быстрое и эффективное инкапсулирование оксида, захватываемого никелевой матрицей, о чем свидетельствуют как данные электронно-микроскопического исследования (рис. 3, б), и результаты электронно-зондового анализа, подтверждающего факт образования никелевых частиц на поверхности оксид-

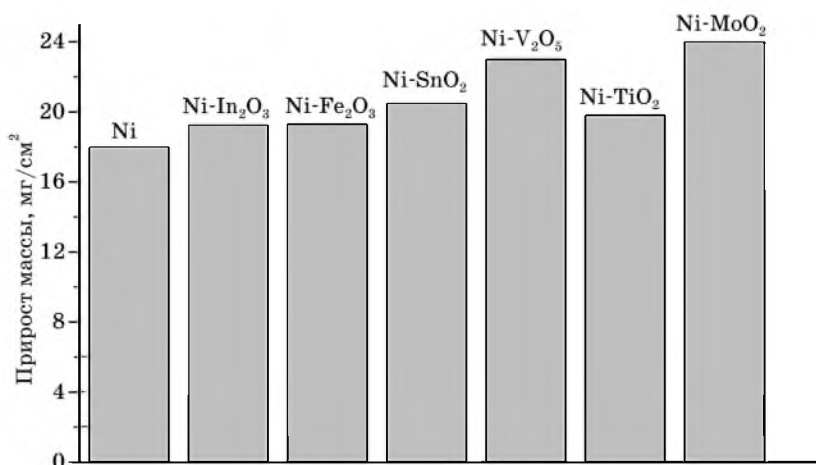


Рис. 2. Диаграмма прироста массы для процесса осаждения никеля и композитов «металл — оксид» за 60 мин

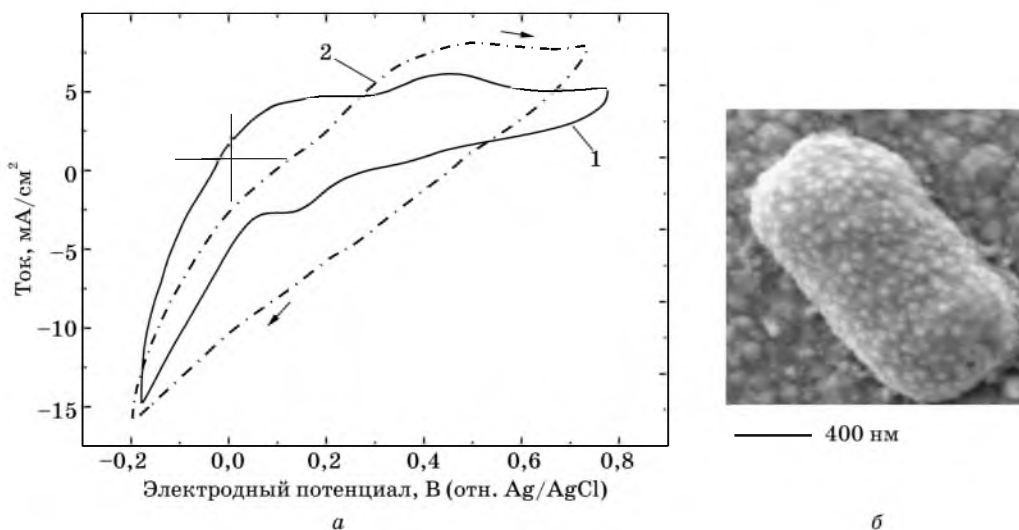


Рис. 3. Циклические вольтамперометрические кривые для угольного пастового электрода, содержащего  $\text{MoO}_3$  (1);  $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (2) (электролит  $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , pH 4, скорость развертки потенциала  $0,1 \text{ В/с}$ ) [2] (а). Электронно-микроскопическое изображение частиц никеля, растущих на поверхности частицы  $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ , захваченной гальваническим осадком в ходе электроосаждения (б)

ных включений, так и то обстоятельство, что интенсивность оже-электронного и рентгенофотоэлектронного сигналов для ванадия возрастает в результате ионного травления поверхности композитов  $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ni}-\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ . Эффективность инкорпорирования указанных частиц обеспечивает достижение относительно высокого содержания оксида в композите даже при небольшой концентрации дисперсных частиц в суспензионном электролите. Отметим, что последнее обстоятельство носит принципиальный характер, поскольку одной

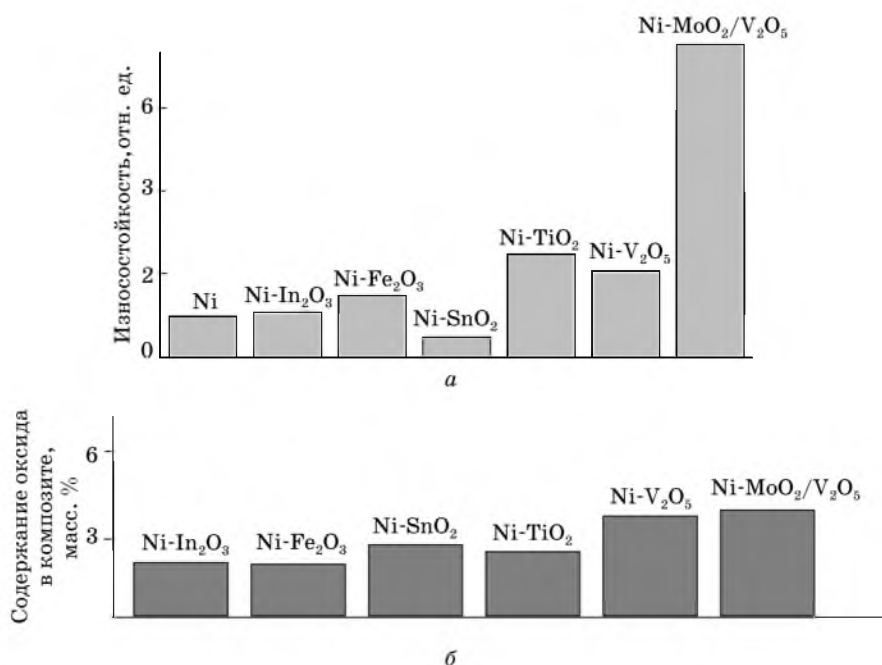


Рис. 4. Относительная износостойкость исследованных металл-оксидных композитов (в сравнении с чистым гальваническим никелем) (а) и содержание дисперсной фазы в композитных пленках «металл-оксид» (б)

из основных проблем при получении металл-матричных композитов за счет электрохимического осаждения является необходимость поддержания концентрации частиц в электролите осаждения на очень высоком уровне (до 200 г/л [1]). Переход к редокс-активным частицам, либо к частицам с редокс-активной оболочкой обеспечивает получение композитов с содержанием оксидной фазы на уровне до 4 масс. % (рис. 4, б) при содержании фазы внедрения в электролите 0,5 г/л. С другой стороны, эффективное вращение частиц  $V_2O_5$  и  $MoO_3/V_2O_5$  в никелевый осадок обеспечивает их прочное связывание с металлической матрицей-носителем и предупреждает возможные эффекты абразивного износа.

Исследование износостойкости полученных композитных покрытий в условиях сухого трения показало, что инкорпорирование частиц  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$  и  $MoO_3/V_2O_5$  приводит к снижению износа поверхности гальванического никеля, причем указанный эффект наиболее ярко проявляется в случае частиц  $MoO_3$ , модифицированных  $V_2O_5$  (рис. 4, а). Наблюдающееся увеличение износостойкости частично объясняется армированием металлической матрицы фазой внедрения (микротвердость повышается на 20—50 % в случае всех использованных оксидов); в то же время то обстоятельство, что коэффициент трения при переходе от гальванического никеля к композиту  $Ni-MoO_3/V_2O_5$  уменьшается с 0,3 до 0,06 указывает, что в этом случае высокая износостойкость обусловлена самосмазывающими свойствами  $MoO_3$ , имеющего по данным, приведенным в работе [2], слоистую структуру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве фазы внедрения частиц  $\text{MoO}_3$  с оболочкой из  $\text{V}_2\text{O}_5$  позволяет получать износостойкие композитные покрытия из низкоконцентрированных суспензионных электролитов и предупредить растворение фазы триоксида молибдена; при этом слоистая структура, характерная для гексагонального триоксида молибдена, придает композиту самосмазывающие свойства, в то время как редокс-свойства, присущие  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обеспечивают эффективное зарастание частиц  $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  матричным металлом. Результаты работы свидетельствуют о том, что нанесение оболочек из редокс-активного оксида на частицы внедряющейся фазы позволяет существенно расширить возможности по получению металл-матричных композиционных покрытий и является эффективным средством управления структурно-морфологическими и трибологическими характеристиками покрытий такого рода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hovestad A., Janssen J. J.* // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 40. P. 519—528.
2. *Свиридова Т. В., Степанова Л. И., Казаченко В. П.* // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 51—60.
3. *Zimmerman A. F., Palumbo G., Aust K. T., Erb U.* // Mater. Sci. Eng. A. 2002. Vol. 328. P. 137—146.
4. *Shrestha N. K., Sakurada K., Masuko M., Saji T.* // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 140. P. 175—181.
5. *Моторина Ю. Н., Свиридова Т. В., Степанова Л. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 1. С. 62—67.

УДК 544.57

Д. В. СВИРИДОВ, Д. Г. ШУКИН,  
Т. В. СВИРИДОВА

## СОНОХИМИЧЕСКАЯ ПАССИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию химического действия ультразвука в последнее время уделяется большое внимание, поскольку сонохимические процессы открывают новые возможности в области управляемого синтеза неорганических фаз, гетерогенного катализа и модифицирования поверхности твердых тел [1—3]. Основными действующими факторами при ультразвуковой обработке является снятие диффузионных ограничений [4], а также явления кавитационной природы, сопровождающиеся импульсным термическим воздействием и генерацией радикальных частиц при схлопывании кавитационных пузырьков [5, 6]. Настоящая работа посвящена изучению химических последствий действия высокоинтенсивного ультразвука на поверхность алюминий-медного сплава.



## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы сплава алюминий — медь АА 2024 подвергали интенсивному ультразвуковому облучению в водной среде с использованием генератора ультразвука VIP 1000hd (Heilscher, Германия), функционирующего на частоте 20 МГц. Расчетная мощность излучения составляла  $57 \text{ Вт/см}^2$ . Микрорельеф поверхности облученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec. Коррозионные исследования выполняли методом электрохимической импедансной спектроскопии с использованием Gamry FAS2 фемтостата в диапазоне частот  $5 \cdot 10^4$ — $10^{-3}$  Гц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из приведенных на рис. 1 электронно-микроскопических изображений поверхности образцов алюминий-медного сплава, воздействие интенсивного ультразвука приводит к изменению морфологии поверхности, которая приобретает чешуйчатообразную структуру. Исследования методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии показали, что результатом ультразвукового воздействия является окисление поверхности, причем при использованной мощности излучения количество образующегося поверхностного оксида насыщается после первых 10 мин облучения (рис. 2).

Наблюдающееся сонохимическое окисление сплава можно объяснить действием радикальных частиц (различных форм активного кислорода), а также разрушением исходного нативного оксидного слоя кавитационными струями. О том, что формирование оксидного слоя включает процессы депассивации-реокисления свидетельствует и морфология поверхности, формирующейся в результате сонохимической обработки.

По данным рентгенофазового анализа, образующиеся продукты окисления представляют собой байерит  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; в то же время по мере роста дозовой нагрузки на рентгеновских дифрактограммах появляются дополнительные линии бемита  $\text{AlO}(\text{OH})$ , что указывает на постепенное развитие процессов дегидратации при ультразвуковом воздействии.

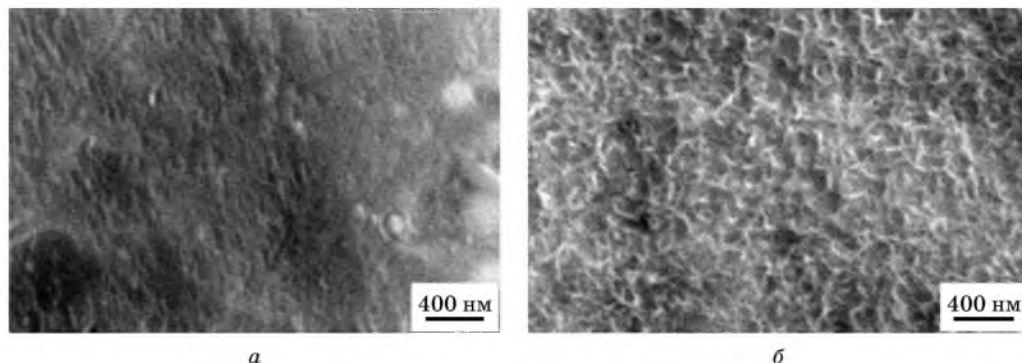


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности образца алюминий-медного сплава до (а) и после (б) облучения в ультразвуковом поле в течение 10 мин

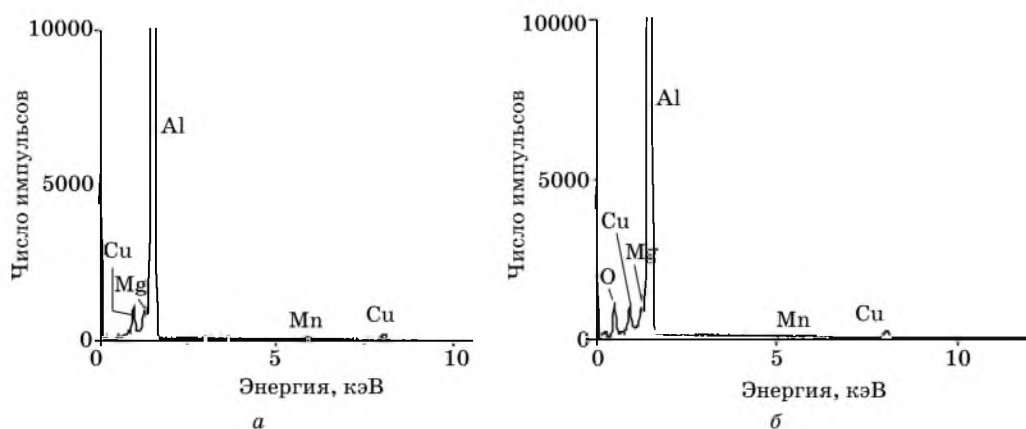


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры образца алюминий-медного сплава до (а) и после (б) облучения в ультразвуковом поле в течение 10 мин

Детальное исследование структуры окисленного слоя было выполнено методом электронного микроскопического зонда, позволяющего синхронно регистрировать относительное содержание алюминия, кислорода и меди в различных точках облученной поверхности. Из профилей пространственного распределения элементов вдоль линии сканирования электронным лучом следует, что связанный кислород равномерно распределен по поверхности образца, подвергнутого ультразвуковому облучению, за исключением участков, соответствующих, судя по данным работы [7] и нашим экспериментальным результатам, включениям интерметаллида  $Al_2Cu$ . Как видно из рис. 3, вблизи указанных включений сонохими-

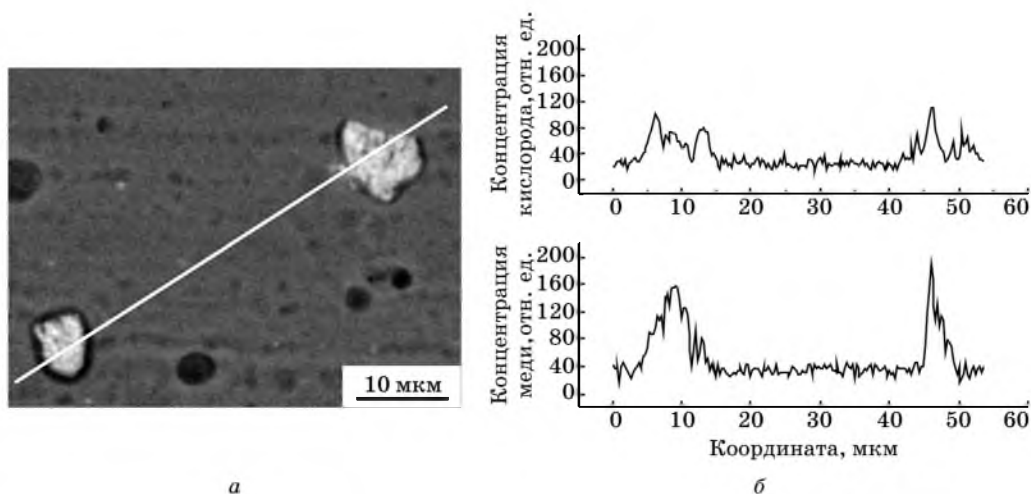


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца алюминий-медного сплава после облучения ультразвуком в течение 10 мин. Светлые пятна, соответствующие участкам, обогащенным медью, темные пятна — элементы поверхностной морфологии (ямки); линия на изображении соответствует траектории электронного пучка при получении поверхностных концентрационных профилей (а). Профили распределения концентрации кислорода и меди на поверхности образца (б)

ческое окисление протекает значительно эффективнее, в результате чего формируется слой оксида большей толщины. Наблюдающуюся интенсификацию процесса окисления алюминия можно объяснить эффективным восстановлением кислорода на обогащенных медью включениях под воздействием ультразвукового поля.

Сонохимическое анодирование завершается после образования достаточно толстого и плотного оксидного слоя, капсулирующего интерметаллические включения. Последнее обстоятельство должно способствовать повышению коррозионной устойчивости сплава, поскольку указанные включения являются точками развития питтинговой коррозии в депассивирующих средах. Электрохимические измерения свидетельствуют о том, что барьерный слой, создаваемый в результате сонохимической обработки, обеспечивает резкое повышение коррозионной стабильности алюминий-медного сплава. Так, при переходе к облуженным ультразвуком поверхностям скорость коррозии в 0,05 М растворе NaCl, оцененная исходя из величины импеданса при экстраполяции на случай нулевой частоты, уменьшается более чем в 2 раза.

Таким образом, ультразвуковая обработка алюминий-медного сплава в водной среде приводит к образованию поверхностной защитной пленки, причем процесс ее роста отличается высокой селективностью и носит адаптивный характер с отрицательной обратной связью (соноэлектрохимическое окисление завершается, когда обеспечивается полное изолирование интерметаллидных включений).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение поверхности алюминия и алюминий-медных сплавов ультразвуком высокой интенсивности (десятки Вт/см<sup>2</sup>) приводит к формированию поверхностного слоя из гидроксида алюминия, претерпевающего постепенную дегидратацию с образованием фазы бемита. Результатом является возникновение блокирующего поверхностного слоя, надежно изолирующего поверхностные включения, обогащенные медью, что предупреждает развитие поверхностной коррозии. Таким образом, ультразвуковая обработка, обычно предшествующая нанесению защитно-коррозионных покрытий (полимерных, гибридных), может выступать в качестве самостоятельного фактора, обеспечивающего повышенную защиту от коррозии алюминия и алюминиевых сплавов в агрессивных средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Suslick K. S., Price G. J.* // *Annu. Rev. Matter. Sci.* 1999. Vol. 29. P. 295—326.
2. *Margulis M. A.* *Sonochemistry and Cavitation.* Gordon and Breach Science Publisher. London, 1995. 543 p.
3. *Suslick K. S.* // *MRS Bulletin.* 1995. V. 20. P. 29—34.
4. *Городыский А. В., Бучилов В. В., Холченко А. А.* Электрохимическое осаждение металлов в нестационарных условиях. Кишинев: Штиинца, 1979. 185 с.
5. *Mason T. J., Lorimer J. P.* *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry.* Ellis Harwood Ltd.: Chichester, UK. 1988. 252 p.
6. *Chemistry under extreme or non-classical conditions* / Eds. Van Eldik R, Hubbard C. C. New York: Wiley&Sons. 1997. 555 p.
7. *Aravind M., Yu P., M. Y. Yau, Ng D. H. L.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 2004. P. 384—393.

УДК 546.41

О. Н. МУССКАЯ, А. И. КУЛАК, В. К. КРУТЬКО,  
Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. УЛАСЕВИЧ

## ДЕГИДРАТАЦИЯ ГЕЛЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДО БИОАКТИВНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Гидроксиапатит (ГА) относится к ряду неорганических соединений, играющих важную роль в живых организмах, поскольку является основной минеральной компонентой твердых тканей млекопитающих, обладает биоактивными свойствами и в связи с этим широко используется для получения различных биоматериалов [1—3]. Наряду с ГА известен также биосовместимый средний фосфат кальция — трикальцийфосфат (ТКФ), который в отличие от ГА характеризуется более высокой растворимостью и в жидкофазных методах может быть сопутствующим продуктом его синтеза [4, 5].

Известно [6, 7], что образование ГА из растворов солей кальция и фосфора протекает в две стадии. Сначала образуется аморфный фосфат кальция, состоящий из ионных ассоциатов  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  — «кластеров Познера». На второй стадии происходит гидролитическая трансформация аморфного фосфата кальция с образованием ГА. В некоторых случаях под влиянием различных условий синтеза ГА (концентрации реагентов, соотношения Са/Р, величины рН, продолжительности процесса и др.) происходит частичное растворение аморфного фосфата кальция, что приводит к образованию фазы ТКФ. Ранее нами было установлено, что наиболее биоактивными свойствами обладают нанокристаллические фосфаты кальция в форме геля и ксерогеля [8]. Целью данной работы являлось изучение влияния различных способов дегидратации гелей ГА и ТКФ на свойства их ксерогелей.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гели ГА и ТКФ получали взаимодействием водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрофосфат-ионы, при определенном соотношении Са/Р по известным методикам [9, 10]. Ксерогели фосфатов кальция (ГА и ТКФ) получали дегидратацией их 3—10 % гелей различными способами: 1) сушкой на воздухе при 40—70 °С в лабораторном сушильном шкафу; 2) водоотнимающими агентами (этанол, ацетон) на фильтре Шотта с последующим досушиванием на воздухе при 60—70 °С; 3) криогенной обработкой при –18 °С (в морозильной камере) с последующей декантацией и досушиванием влажного порошка на воздухе при 60—70 °С.

Форму и размер частиц ксерогелей фосфатов кальция анализировали с помощью оптического микроскопа MMB2300 KRÜSS (Германия). Эквивалентный размер частиц рассчитывали как среднее арифметическое длины и ширины. Удельную поверхность, объем пор и средний размер пор частиц ГА и ТКФ определяли на анализаторе ASAP 2020 (США) методом БЭТ по адсорбции азо-

та. Процесс дегидратации ксерогелей ГА и ТКФ исследовали методом дифференциального термического анализа на дериватографе ОД—103 МОМ со стеатитовым тиглем при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на воздухе в интервале температур  $20\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; масса навески —  $200\text{ мг}$ . Электронно-микроскопическое исследование монолитного ксерогеля ГА, на поверхность которого напыляли золотое покрытие, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1550 (Field Emission SEM with Gemini column for high resolution imaging). Размер кристаллитов ксерогелей ГА и ТКФ определяли по уширению дифракционных линий на рентгенограммах [11], полученных на дифрактометре ДРОН-3 излучение  $\text{CuK}\alpha$ .

Степень биоактивности ксерогеля ГА, высушенного на воздухе при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и растертого до порошка с размером частиц  $\leq 63\text{ мкм}$ , определяли на моделях экспериментального повреждения кости крыс в БелМАПО.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высушивание гелей ГА и ТКФ на воздухе в толстом слое ( $1\text{—}2\text{ см}$ ) при  $20\text{—}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к формированию конгломератов монолитных ксерогелей, достигающих обычно в размере от одного до нескольких см. При высыхании в таких же условиях тонкого слоя геля ГА либо ТКФ, толщиной менее  $1\text{ мм}$ , получают мелкие чешуйчатые частицы миллиметровых размеров.

При удалении влаги из геля ГА этанолом образуется порошок ГА со средним эквивалентным размером частиц около  $0,5\text{ мм}$  (рис. 1, а). В случае с ТКФ размер частиц порошка составляет около  $0,25\text{ мм}$  (рис. 1, б). При использовании ацетона характерна более высокая степень неоднородности размера частиц порошка и наряду с крупными частицами фосфатов кальция размером  $0,20\text{—}0,25\text{ мм}$  (ТКФ) и  $0,5\text{—}1,1\text{ мм}$  (ГА) имеется большое количество мелких частиц размером  $0,05\text{—}0,15\text{ мм}$  (рис. 1, в). Образующиеся порошки ГА либо ТКФ после удаления водоотнимающего агента характеризуются влажностью около  $70\text{ }\%$ .

Криогенная обработка гелей фосфатов кальция при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к формированию полидисперсных порошков ГА и ТКФ с эквивалентным размером частиц  $0,25\text{—}2,30\text{ мм}$  и  $0,10\text{—}0,45\text{ мм}$  соответственно (рис. 1, г). Влажность порошков, полученных после размораживания и сливания маточного раствора, составляет около  $50\text{ }\%$ .

Можно предположить, что при использовании водоотнимающих агентов либо криогенной обработки имеет место наиболее глубокое разрушение коллоидной структуры гелей фосфатов кальция, что облегчает последующее отделение воды, и в результате получается порошок, а не монолитный ксерогель.

Распределение частиц ГА, высушенного разными способами, по эквивалентным размерам описывается лог-нормальными кривыми с достоверностью аппроксимации ( $R^2$ )  $0,903\text{—}0,987$  (табл. 1, рис. 2, а). Установлено, что для образцов ГА, обезвоженных этанолом, кривая характеризуется широким распределением частиц по размерам от  $0,4$  до  $1,6\text{ мм}$  с преобладанием крупных частиц (рис. 2, а, кривая 1), а для ГА, обезвоженного ацетоном, — узким распределением, с преобладанием частиц небольшого размера  $0,10\text{—}0,25\text{ мм}$  (рис. 2, а, кривая 2). Криогенная обработка при  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  описывается кривой, характеризующейся широким распределением частиц по размерам от  $0,2$  до  $0,8\text{ мм}$  (рис. 2, а, кривая 3).

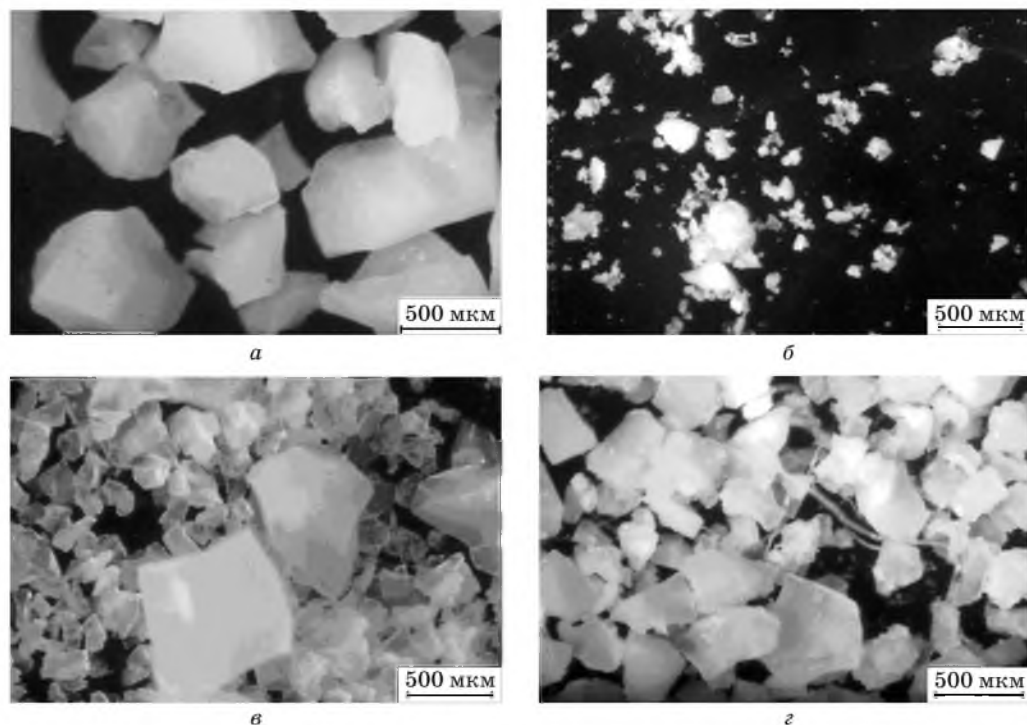


Рис. 1. Микроскопические изображения частиц порошков ГА (*а, в*) и ТКФ (*б, г*):  
*а, б* — обезвоживание этанолом; *в* — ацетоном; *г* — криогенная обработка при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$

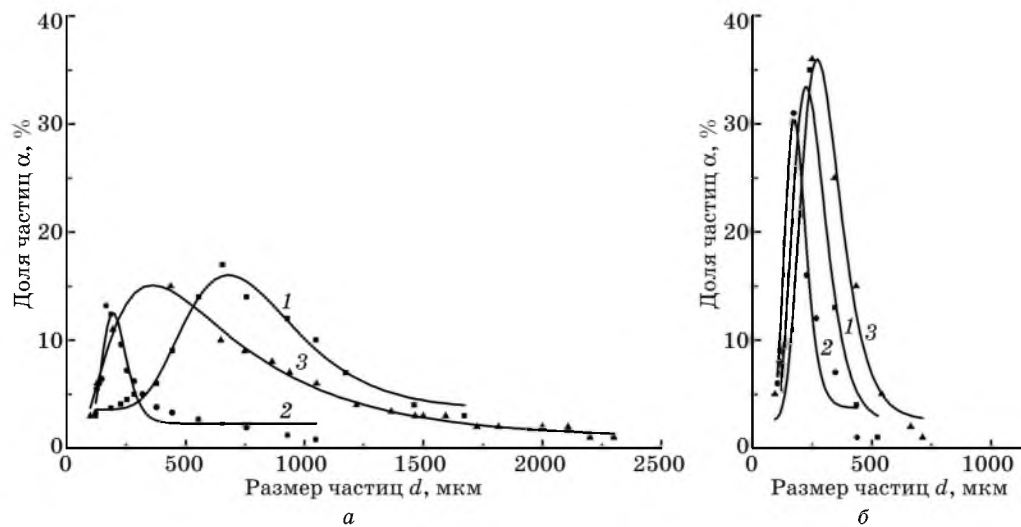


Рис. 2. Кривые распределения по эквивалентным размерам частиц порошков ГА (*а*) и ТКФ (*б*), обезвоженных:  
*1* — этанолом; *2* — ацетоном; *3* — криогенной обработкой при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Точки — экспериментальные данные, кривые — результат аппроксимации лог-нормального распределения

Доля ( $\alpha$ ) преобладающей фракции частиц ГА после обезвоживания этанолом, ацетоном и криогенной обработки при  $-18^\circ\text{C}$  составляет 13—17 %.

Таблица 1

**Размер частиц ( $d$ ) преобладающей фракции порошков ГА и ТКФ и статистические характеристики функций распределения частиц по размерам — медиана ( $x_c$ ) и достоверность аппроксимации ( $R^2$ )**

Фосфат кальция	Способ обезвоживания геля	$d$ , мкм	$x_c$ , мкм	$R^2$
ГА	Этанолом	680	$765 \pm 16$	0,975
	Ацетоном	190	$206 \pm 5$	0,903
	Криогенной обработкой	350	$604 \pm 26$	0,987
ТКФ	Этанолом	225	$247 \pm 15$	0,942
	Ацетоном	173	$184 \pm 6$	0,947
	Криогенной обработкой	270	$297 \pm 8$	0,978

Характерно, что распределение частиц ТКФ по эквивалентным размерам также описывается лог-нормальными кривыми ( $R^2 = 0,942—0,978$ , табл. 1). Образцы ТКФ, обезвоженные этанолом, характеризуются узким распределением частиц по размерам от 0,10 до 0,53 мм (рис. 2, б, кривая 1), а обезвоженные ацетоном, — с преобладанием частиц небольшого размера 0,13—0,25 мм (рис. 2, б, кривая 2). Криогенная обработка при  $-18^\circ\text{C}$  также описывается кривой, характеризующейся узким распределением частиц по размерам от 0,1 до 0,7 мм (рис. 2, б, кривая 3). Следует отметить, что максимальные значения  $\alpha$  для образцов ТКФ после обезвоживания различными способами в 2 раза выше, чем для ГА, и составляет 31—36 %, что свидетельствует о большей однородности образующегося после дегидратации порошка ТКФ по сравнению с ГА.

Анализ кривых распределения частиц порошков фосфатов кальция по эквивалентным размерам показывает (рис. 2), что образцы ГА и ТКФ, обезвоженные ацетоном, этанолом и криогенной обработкой при  $-18^\circ\text{C}$ , являются полидисперсными с преобладанием фракций со средним эквивалентным размером частиц 190; 680 и 350 мкм для ГА и 173; 225 и 270 мкм для ТКФ соответственно. Сравнительный анализ размеров частиц порошков ГА и ТКФ, полученных разными способами сушки, показал, что порошок ГА является достаточно неоднородным. Отдельные частицы порошка ГА могут достигать в размере до 1,0 мм (обезвоживание ацетоном), 1,7 мм (обезвоживание этанолом) и 2,3 мм (криогенная обработка при  $-18^\circ\text{C}$ ).

По данным метода БЭТ, удельная поверхность образцов ГА, высушенных при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) и при  $40^\circ\text{C}$ , обезвоженных этанолом и ацетоном, а также криогенной обработкой при  $18^\circ\text{C}$  находится в пределах от 145 до 160  $\text{м}^2/\text{г}$  (табл. 2). Объем пор и средний размер пор частиц ксерогеля ГА для всех образцов составляет 0,5—0,8  $\text{см}^3/\text{г}$  и 12—21 нм соответственно. Наибольшим средним размером пор 21 нм, а следовательно, и объемом пор (0,8  $\text{см}^3/\text{г}$ ) характеризуется порошок ГА, обезвоженный ацетоном, что позволяет судить о наиболее полном удалении воды из геля ГА этим способом. Для ГА, высушенного на воздухе при комнатной температуре и при  $40^\circ\text{C}$ , обезвоженного этано-

лом и криогенной обработкой при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характерны более мелкие поры размером 12–16 нм.

Таблица 2

## Характеристика ксерогелей ГА и ТКФ, обезвоженных разными способами

Фосфат кальция	Способ обезвоживания геля	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
ГА	При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	160	0,5	12
	При $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	145	0,5	14
	Этанолом	150	0,6	16
	Ацетоном	155	0,8	21
	Криогенный	155	0,5	13
ТКФ	При $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	88	0,3	17
	Этанолом	120	0,7	23
	Ацетоном	93	0,4	19
	Криогенный	110	0,3	13

Достаточно высокая удельная поверхность ксерогеля ГА, вероятно, обусловлена наличием пористой структуры, образующейся за счет агрегирования наночастиц ГА в процессе сушки. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3), поверхность скола монолитного ксерогеля ГА, высушенного при комнатной температуре ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), является неоднородной и представляет собой сросшиеся сферические наночастицы ГА, наличие пор между которыми обуславливает высокие поверхностные характеристики ксерогеля ГА.

Удельная поверхность ТКФ по сравнению с ГА ниже и составляет 88–120  $\text{м}^2/\text{г}$  (табл. 2). Образцы ТКФ с наибольшей удельной поверхностью 120  $\text{м}^2/\text{г}$  получают после обезвоживания этанолом. Криогенная обработка геля ТКФ приводит к некоторому снижению удельной поверхности до 110  $\text{м}^2/\text{г}$ . Наименьшей удельной поверхностью характеризуются образцы ТКФ после обезвоживания ацетоном либо при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Объем пор и средний размер пор час-

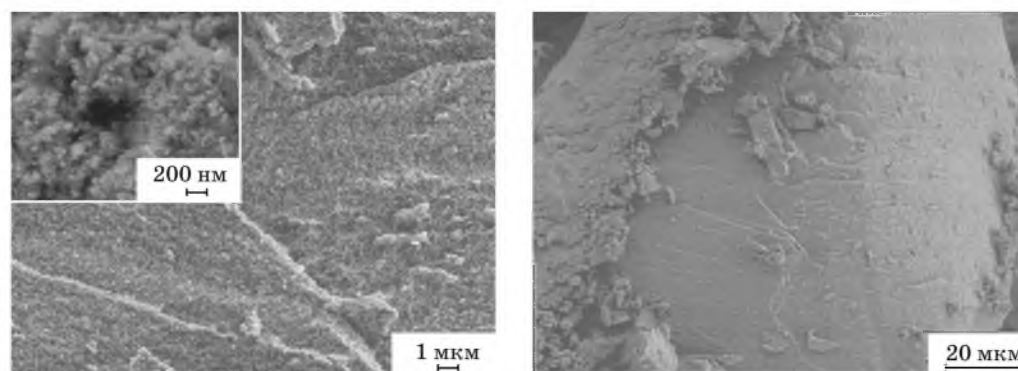


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности ксерогеля ГА



тиц ксерогеля ТКФ для всех образцов составляет  $0,3-0,7 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $13-23 \text{ нм}$  соответственно. Наибольшим средним размером пор ( $23 \text{ нм}$ ) и объемом пор ( $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ ) характеризуется порошок ТКФ после обезвоживания этанолом.

Данные термического анализа свидетельствуют о том, что дегидратация ксерогеля ГА протекает в две стадии, которым на ДТА соответствуют эндотермические пики при  $42-66 \text{ }^\circ\text{C}$  и при  $95-110 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4, а). На первой стадии дегидратации общие потери массы составляют  $0,5-2,0 \%$ , а на второй —  $2,5-4,3 \%$  и ГА можно представить формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0,8 \leq x \leq 2,5$ . Ступенчатая дегидратация ксерогеля ГА может быть связана с наличием системы водородных связей и псевдополимерной неорганической структурой ГА. Дегидратация ксерогеля ТКФ протекает в одну стадию при  $110-118 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4, б), содержание кристаллогидратной воды в образцах составляет  $2,5-3,3 \%$  согласно формуле  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,6$ . Экзотермические эффекты при  $290-372 \text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствуют о переходе безводного рентгеноаморфного ТКФ в  $\beta$ -модификацию.

По данным рентгенофазового анализа размер кристаллитов ксерогеля ГА, дегидратированного разными способами, составляет  $25-45 \text{ нм}$ , что согласуется с полученными нами ранее данными [12] и свидетельствует о сохранении нанокристаллической структуры ГА. Кристаллиты ксерогеля ТКФ также обладают нанокристаллическими размерами —  $6-7 \text{ нм}$ .

Биоактивность ксерогеля ГА определялась методом остеосцинтиграфии, основанном на использовании остеотропного радиофармацевтического препарата «Медронат- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ », который вводился в хвостовую вену крысы. По дан-

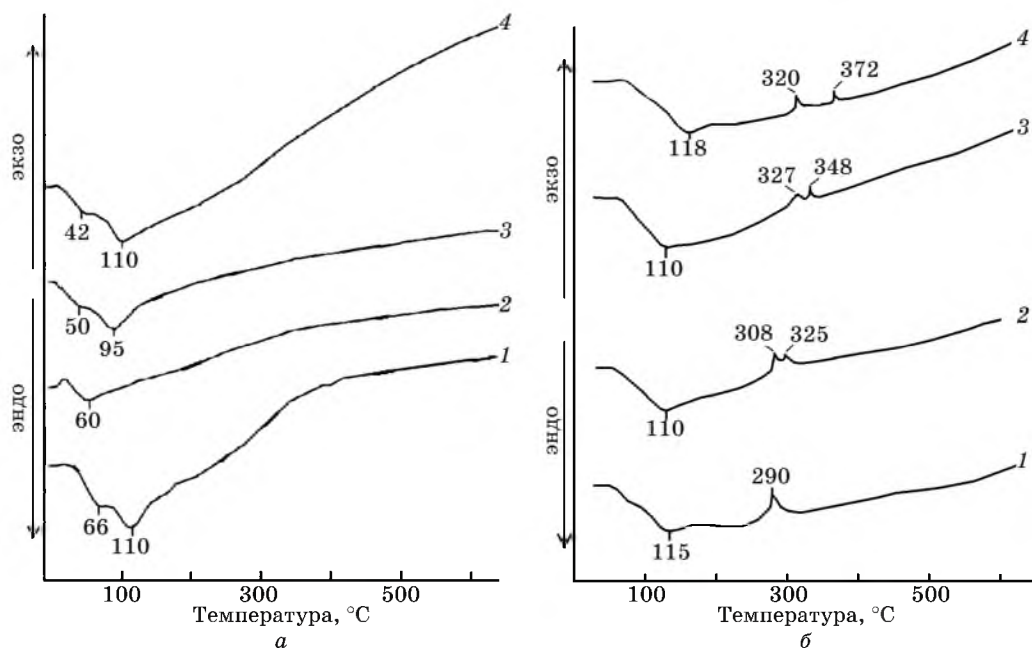


Рис. 4. ДТА-кривые ГА (а) и ТКФ (б), высушенных:

1 — при  $40-70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 — этанолом; 3 — ацетоном; 4 — криогенной обработкой при  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$

ным остеосцинтиграфии установлено, что введение порошка ГА в костный дефект активирует и ускоряет процессы остеогенеза. Согласно рентгенологическому исследованию на 28 и 56 сут после операции происходило полное восстановление линии периоста в области экспериментального дефекта как в контрольной группе животных, так и в группе с введенным порошком ГА, однако в разные сроки после операции; так, в контрольной группе крыс наблюдался спонтанный перелом (в 22 % случаев) в отличие от животных с введенным порошком ГА. Макроскопические исследования показали, что интегральный показатель заживления костной раны на 28 и 56 сут составил 40 % и 80 % в контрольной группе крыс после операции и 60 % и 90 % в группе животных с введенным порошком ГА соответственно. Таким образом, ксерогель ГА оказывает стимулирующее действие на процессы репаративной остеорегенерации.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние различных методов дегидратации (на воздухе при 20—70 °С, водоотнимающими агентами, криогенной обработкой при -18 °С) гелей ГА и ТКФ на физико-химические свойства ксерогелей. Ксерогель ГА характеризуется эквивалентным размером частиц 0,1—2,3 мм, удельной поверхностью 145—155 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,5—0,8 см<sup>3</sup>/г, средним размером пор 13—21 нм и наличием кристаллогидратной воды 1,4—4,3 % согласно формуле  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0,8 \leq x \leq 2,5$ . Для ксерогеля ТКФ в форме монолитных конгломератов либо порошка характерна меньшая удельная поверхность 88—120 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,3—0,7 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 13—23 нм и наличие кристаллогидратной воды 2,5—3,3 % согласно формуле  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,6$ .

2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что обезвоживание гелей ГА и ТКФ на воздухе при 40—70 °С, водоотнимающими агентами (этанолом, ацетоном) и криогенной обработкой при -18 °С не приводит к разрушению их нанокристаллической структуры, которая обуславливает биоактивные свойства, что подтверждается медико-биологическими испытаниями.

Авторы благодарят сотрудников БелМАПО Ю. Д. Коваленко и А. Ю. Коваленко за проведение медико-биологических испытаний ксерогеля ГА на животных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Баринов С. М.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 2. С. 123—130.
2. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы. Киев, 1998. 297 с.
3. *Dorozhkin S. V.* // J. Biomim. Biomater. Tissue Eng. 2009. Vol. 3. P. 59—92.
4. *Орловский В. П., Родичева Г. В., Ежова Ж. А.* и др. // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 881—883.
5. *Цубер В. К., Лесникович Л. А., Кулак А. И.* и др. // Хим.-фарм. журн. 2006. № 8. С. 48—51.
6. *Вересов А. Г.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. М.: МГУ, 2003. 22 с.
7. *Третьяков Ю. Д.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899—916.
8. *Цубер В. К., Лесникович Л. А., Трофимова И. В.* и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2004. № 1. С. 37—40.

9. Лесникович Л. А., Трофимова И. В., Ильющенко А. Ф. и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1999. № 1. С. 15—19.
10. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, 1987. 216 с.
11. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., 1969. 496 с.
12. Крутько В. К., Кулак А. И., Лесникович Л. А. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 3. С. 336—342.

УДК 661.8.018.4 : [546.284—32 : 546.824—31]

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, О. А. АЛИСИЕНОК,  
А. С. ЛАВИЦКАЯ, И. М. ЖАРСКИЙ

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$

Композиционные материалы на основе оксидов титана и кремния являются объектами интенсивных исследований в связи с широким спектром реально действующих и потенциальных областей применения, среди которых гетерогенный катализ и фотокатализ являются важнейшими [1].

Композиты  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  известны в виде гибридных ксеро- и аэрогелей, осажденных порошков, материалов, имеющих морфологию ядро — оболочка, или более сложных структур. Образование стехиометрических соединений в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  не зафиксировано, в то же время вопросы взаимного влияния или взаимодействия компонентов композита представляются важными, поскольку в определенной степени влияют на формирование и природу активных центров, необходимых для эффективного проявления каталитических свойств. Поскольку многие гетерогенные процессы происходят при повышенной температуре, то необходима информация о структурно-фазовых превращениях композитов при термообработке.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В большинстве известных работ по получению композитов в качестве предшественников авторы используют алкоксиды титана и кремния. Поскольку такого рода исходные компоненты требуют применения органических растворителей, достаточно дороги и не всегда доступны, в настоящей работе больший акцент сделан на использование неорганических производных титана и кремния: три- и тетрагидрохлоридов титана в качестве предшественников  $\text{TiO}_2$ , и раствора жидкого стекла, имеющего модуль 2,7 и производимого в Республике Беларусь в промышленном масштабе, в качестве источника диоксида кремния. Для сравнения получены подобные образцы из алкоксидов [2, 3]. В качестве регулятора рН дисперсионной среды мы использовали карбонат аммония, разложение которого наряду с целевым назначением позволяет создать необходи-

мый гидродинамический режим на этапе формирования структуры композита [4], либо раствор аммиака.

Основу метода получения композита составляет контролируемый совместный гидролиз титан- и кремнийсодержащих предшественников и последующие стадии поликонденсации и гелеобразования в случае ксерогелей, коагуляции в случае сосажженных композитов, в соответствии с предпочтительной структурой конечного продукта. Получение композита «ядро—оболочка» включало такие основные стадии, как синтез ядра  $\text{SiO}_2$ , золя  $\text{TiO}_2$ , осаждение оболочки на поверхность ядра [3]. Вышеуказанные разновидности композитов отличаются, главным образом, степенью гомогенизации компонентов (на молекулярном уровне для сосажженных композитов и гибридных ксерогелей и минимальной для композита «ядро-оболочка»), а также структурно-сорбционными характеристиками.

Сушку всех композитов осуществляли при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Содержание  $\text{TiO}_2$  в образцах определяли фотоколориметрически в присутствии пероксида водорода, согласно ГОСТа 2642,6—97, погрешность составляла  $\pm 0,2$  отн.%. Измерение оптической плотности проводили на КФК-3 в кювете толщиной 10 мм при  $\lambda = 440$  нм, а раствором сравнения являлась дистиллированная вода.

Структурно-сорбционные характеристики (удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$ , сорбционный объем  $V_{\text{адс}}$ ) измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот, фенол (в виде раствора в гептане согласно ГОСТа 18307—78).

Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey в статической воздушной атмосфере в интервале температур  $20\text{—}980\text{ }^\circ\text{C}$  при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 11\text{—}70$  град со скоростью 2 град/мин. Размер кристаллитов  $D$ , нм, оценивали по уравнению Шеррера:

$$D = \lambda / ((\beta - \beta_{\text{инстр}}) \cos\theta),$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  — уширение рефлекса на полувысоте пика, рад;  $\beta_{\text{инстр}}$  — инструментальное уширение рефлекса на полувысоте пика, рад;  $\theta$  — угол, град.

Величину инструментального уширения рефлекса  $\beta_{\text{инстр}}$  оценивали по рентгенограмме образца  $\text{TiO}_2$  (о. с. ч.), имеющего структуру рутила.

Кристаллизацию диоксида титана в интервале температур  $120\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$  изучали методом кислотного растворения, основанного на эффекте различной скорости растворения диоксида титана в аморфном и кристаллическом состоянии. Термообработку образцов проводили в течение 3, 10 и 16 ч. Исследуемый образец помещали в колбу и добавляли 1 М серную кислоту (отношение твердое : жидкое = 1 : 300), выдерживали в течение 24 ч, фильтровали и определяли фотоколориметрически в присутствии пероксида водорода концентрацию титана, перешедшего в раствор, аналогично определению валового количества диоксида титана в композитах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований (таблица) свидетельствуют о том, что из неорганических производных титана и кремния возможно получение высокодисперсных композиционных материалов, наиболее высокая удельная поверхность характерна для гибридных ксерогелей, что обусловлено преобладанием процесса гелеобразования при формировании структуры композита. Все образцы после сушки при 120 °С оказались рентгеноаморфными.

Согласно данным адсорбционных измерений, где в качестве адсорбата использовали азот (рис. 1), получены мезопористые материалы в случае сосажженных порошков и композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ », а для гибридных ксерогелей характерно наличие значительной доли микропористости, о чем свидетельствует более крутой подъем изотермы в области малых значений  $P/P_0$  и то, что изотермы адсорбции и десорбции располагаются горизонтально и почти параллельны друг другу. Вид изотерм позволяет отнести их к типу IV по номенклатуре IUPAC, характерному для мезопористых образцов.

По данным термоаналитических исследований высушенных при 120 °С образцов, наиболее значительные потери масс (от 7,5 до 30,0 %) наблюдаются в интервале температур 20—300 °С, а результаты ранее выполненных исследований с использованием ИК-спектроскопии [5] свидетельствуют о том, что в данном температурном интервале удаляется преимущественно физически адсорбированная и частично химически связанная вода (координационно-связанная вода и поверхностные гидроксильные группы). При увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  в композитах прослеживается тенденция к возрастанию потерь массы образцов при термообработке, что связано с более высокой степенью гидрофильности диоксида титана. Максимальные потери массы установлены для композита, содержащего  $\approx 70$  мол. %  $\text{TiO}_2$  и соответственно 30 мол. %  $\text{SiO}_2$ , что хорошо согласуется с литературными данными для гибридного ксерогеля  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$  [6].

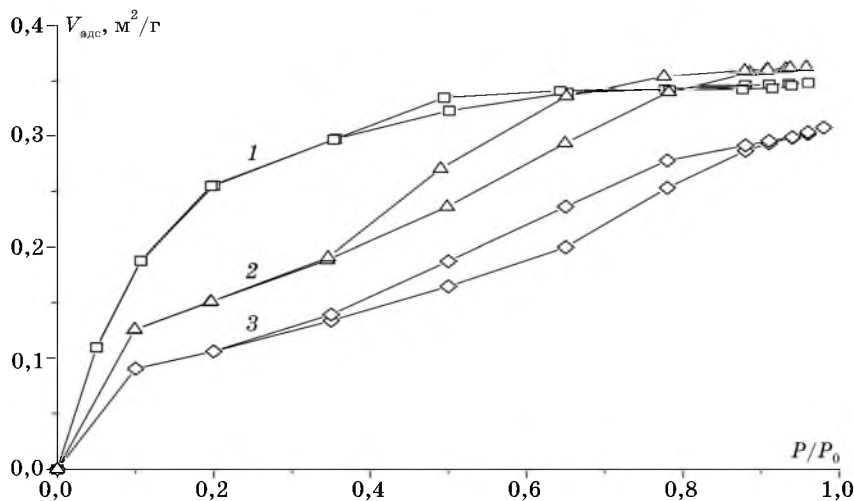


Рис. 1. Изотермы адсорбции—десорбции азота:  
1 — гибридный ксерогель; 2 — сосажженный композит;  
3 — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ »

**Условия получения и свойства индивидуальных оксидов  
титана и кремния и композитов SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>**

Условия получения			Свойства			
Образец	Si и Ti-содержащие компоненты	Состав (TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> расч.), масс.%	Мол. соотношение (TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · nH <sub>2</sub> O	S <sub>уд</sub> (фенол/азот), м <sup>2</sup> /г	Размер кристаллитов, нм (Т, °С)	Температура начала кристаллизации, °С
Индивидуальные оксиды						
1	TiCl <sub>3</sub>	100 : 0	TiO <sub>2</sub> · 0,58H <sub>2</sub> O	111	11 (350) 30 (600)	—
2	ТИПТ	100 : 0	—	249	13 (350)	310
3	TiCl <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 : 0	TiO <sub>2</sub> · 0,66H <sub>2</sub> O	214	12 (300) 45 (600)	—
4	Ж.ст.	0 : 100	SiO <sub>2</sub> · 0,98H <sub>2</sub> O	193	—	—
5	ТЭОС**	0 : 100	SiO <sub>2</sub> · 0,42H <sub>2</sub> O	715	—	—
6	ТЭОС, NH <sub>4</sub> OH	0 : 100	—	25	—	—
Гибридные ксерогели						
7	TiCl <sub>3</sub> , ТЭОС	10 : 90	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,75H <sub>2</sub> O	424/720	—	—
Соосажденные композиты						
8	ТИПТ, ТЭОС	92 : 8	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,81H <sub>2</sub> O	302/307	10 (650) 88 (1000)	470
9	ТИПТ, ТЭОС	76 : 24	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · H <sub>2</sub> O	201	—	600
10	ТИПТ, ТЭОС	50 : 50	—	378/384	5 (650); 11 (1000)	625
11	ТИПТ, ТЭОС	36 : 64	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,83H <sub>2</sub> O	230	—	—
12	ТИПТ, ТЭОС, NH <sub>4</sub> OH	12 : 88	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,23H <sub>2</sub> O	146/126	—	—
13	TiCl <sub>3</sub> , ж.ст.	36 : 64	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,76H <sub>2</sub> O	302	8 (800) 11 (900)	650
14	TiCl <sub>3</sub> , ж.ст. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57:43	—	178	15 (*140)	—
Композит с морфологией «ядро SiO <sub>2</sub> — оболочка TiO <sub>2</sub> »						
15	TiCl <sub>4</sub> , ж.с.	32 : 68	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,85H <sub>2</sub> O	228/215***	—	410
16	TiCl <sub>4</sub> , ж.с.	27 : 73	(TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ) · 0,5H <sub>2</sub> O	205/380***	14 (700) 30 (800)	—
17	ТВТ, ТЭОС («ядро» обр.6)	22 : 78	—	125/460***	—	—
18	TiCl <sub>4</sub> , ТЭОС** («ядро» обр.5)	27 : 73	—	503/—	—	—

\* Гидротермальная обработка в течение 10 ч; \*\* структурообразователь додециламин;

\*\*\* удельная поверхность оболочки TiO<sub>2</sub>.

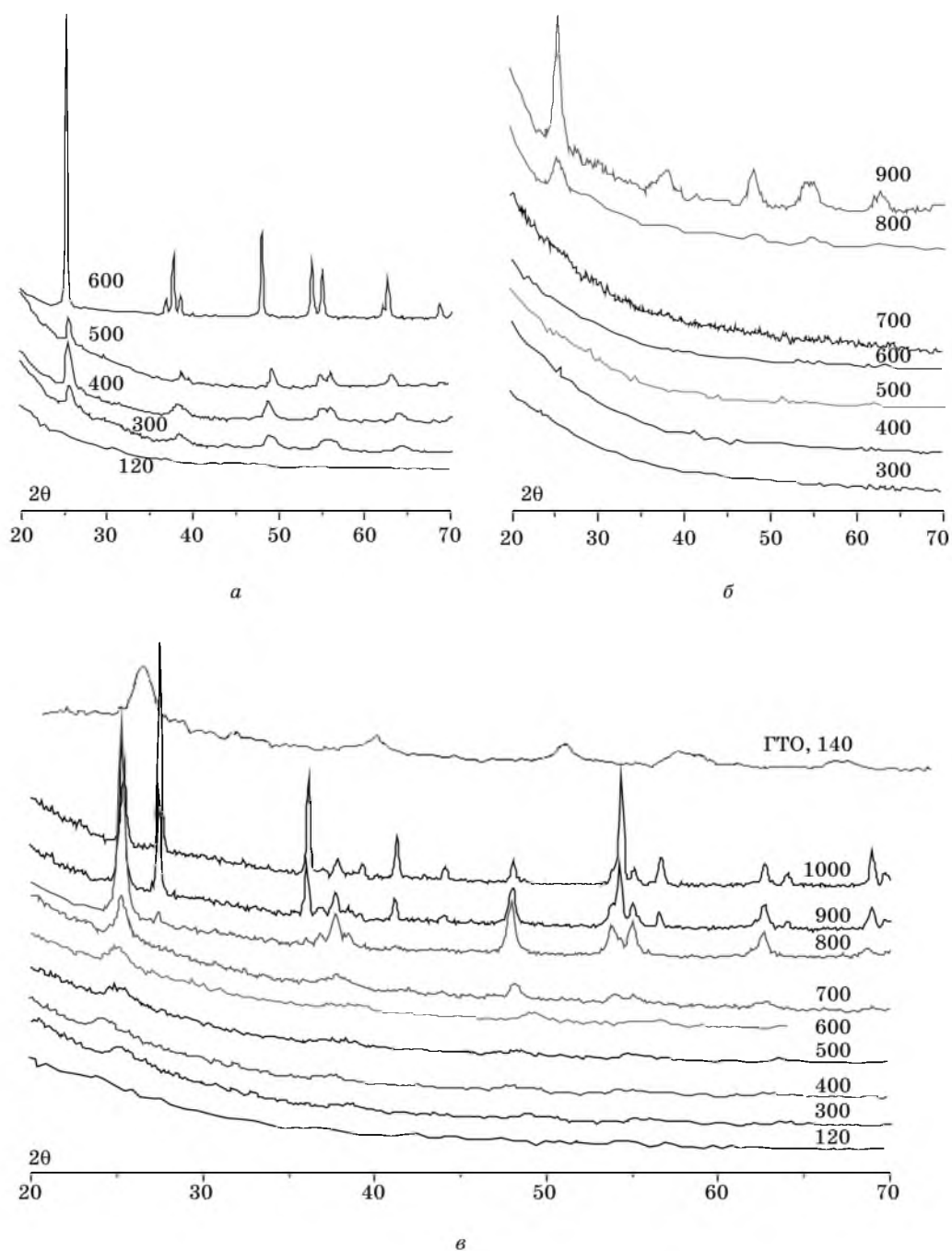


Рис. 2. Рентгенограммы композита: а —  $\text{TiO}_2$  (обр. 3 табл. 1), б — соосажденный, в — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ » после термообработки при различных температурах, указанных на кривых (°C)

Термообработка до 1000 °С гибридных ксерогелей и соосажденных порошков, содержащих менее 10 % TiO<sub>2</sub>, не приводит к кристаллизации титансодержащего компонента, что может быть обусловлено, с одной стороны, высокой степенью гомогенизации компонентов на всех этапах формирования структуры, а с другой — замещением кремния титаном в тетраэдрах SiO<sub>4</sub> с сохранением тетраэдрической координации по кислороду. Известно [7], что такого типа замещение возможно при содержании TiO<sub>2</sub> в композите менее 10 мол. %.

В соосажденных композитах температура начала кристаллизации титансодержащего компонента растет с уменьшением содержания TiO<sub>2</sub>. Присутствие кремнийсодержащего компонента осложняет не только кристаллизацию TiO<sub>2</sub> в структуре анатаза, но и его переход в термодинамически более стабильную фазу рутила.

В то же время в композите, имеющем морфологию «ядро SiO<sub>2</sub> — оболочка TiO<sub>2</sub>», начало кристаллизации титансодержащего компонента по температурным границам приближается к аналогичному процессу для индивидуального TiO<sub>2</sub>. Установленные в данном случае особенности кристаллизации титансодержащего компонента связаны с влиянием текстурных параметров оболочки диоксида титана на процесс кристаллизации. Об этом свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа продуктов термообработки (рис. 2), которые хорошо согласуются с результатами исследования растворения продуктов термообработки в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кинетические данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что кристаллизация индивидуального TiO<sub>2</sub> при 300 °С практически завершается в течение 3 ч, в то время как для TiO<sub>2</sub>, находящегося на поверхности ядра SiO<sub>2</sub>, кристаллизация протекает только на одну треть. Еще медленнее протекает кристаллизация TiO<sub>2</sub> в соосажденном композите.

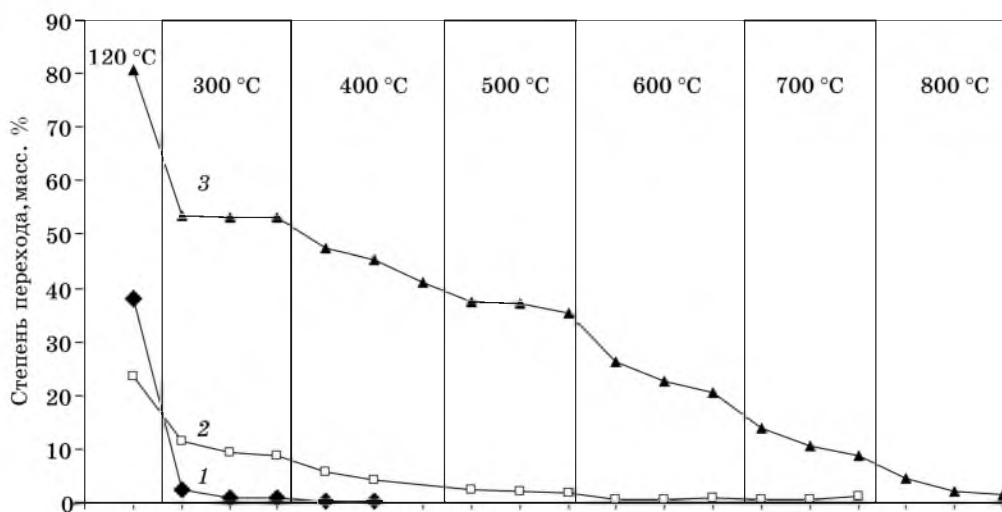


Рис. 3. Степень перехода диоксида титана в 1 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
1 — TiO<sub>2</sub>; 2 — композит «ядро SiO<sub>2</sub> — оболочка TiO<sub>2</sub>»; 3 — соосажденный композит TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Точки на кривых в пределах указанных температур соответствуют продолжительности термообработки соответственно 3, 10 и 16 ч



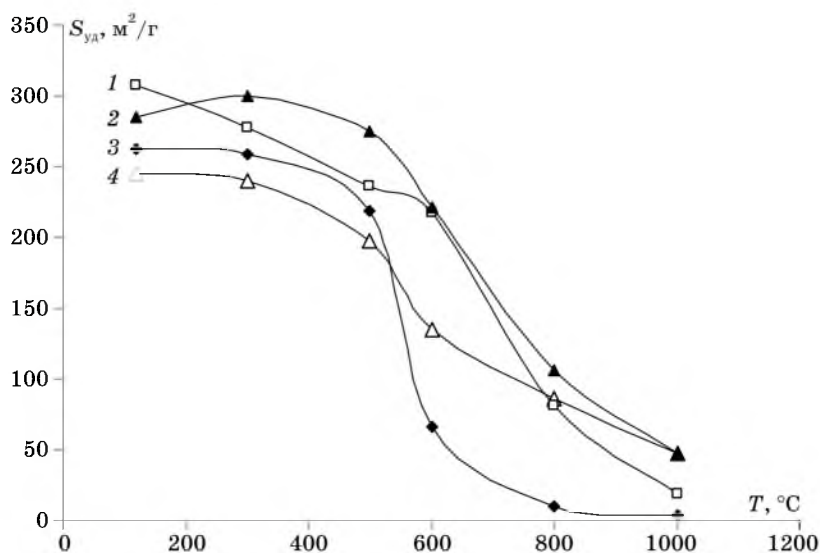


Рис. 4. Влияние температуры на удельную поверхность индивидуальных оксидов и композита  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  с различной морфологией:  
1 — соосажденный; 2 —  $\text{SiO}_2$  («ядро»); 3 —  $\text{TiO}_2$ ;  
4 — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ »

Термообработка индивидуальных оксидов титана и кремния, композита, имеющего различную морфологию, сопровождается уменьшением удельной поверхности (рис. 4). Менее стабилен в этом отношении индивидуальный  $\text{TiO}_2$ , что обусловлено протеканием процесса его кристаллизации. Следует отметить, что термообработка соосажденного композита сопровождается увеличением степени взаимодействия оксидов титана и кремния с формированием связей  $\text{Si—O—Ti}$  [5], что препятствует кристаллизации титансодержащего компонента и тем самым повышает устойчивость текстурных параметров композита при термообработке. В этом же направлении действует и гидротермальная обработка соосажденного композита, способствующая формированию более развитой пористой структуры, устойчивой к последующему термическому воздействию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы получения мезопористых композитов  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  с развитой удельной поверхностью в виде соосажденных порошков, гибридных ксерогелей, композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Показано, что при их термообработке протекают процессы дегидратации, кристаллизации титансодержащего компонента, и уменьшение в этой связи удельной поверхности. Термостабильность композитов в плане сохранения удельной поверхности определяется соотношением компонентов и морфологическими особенностями структуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 460—483.
2. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.
3. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 16—19.
4. Пат. РБ № 11712. МПК В01J 21/00. Способ получения композита на основе оксидов титана и кремния // А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая. Заявл. 5.10. 2007. Опубл. 22.12. 2008.
5. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. // ЖПС. 2008. Т. 75, № 5. С. 724—728.
6. Микущкина Ю. В., Шишмаков А. Б., Мацкевич В. В. и др. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 667—1671.
7. Wallidge G. W., Anderson R., Mountjoy G. et al. // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39. P. 6743—6755.

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И. И. КУРИЛО, А. А. ЧЕРНИК,  
И. М. ЖАРСКИЙ

## НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТРОЙНОГО СПЛАВА Co—Cu—Sn

В настоящее время синтетические алмазные порошки находят применение в различных областях техники, в основном при изготовлении абразивного инструмента и паст. Для обработки твердых сплавов, природных строительных материалов, кварца, полупроводников на предприятиях нашей республики широко используется алмазный инструмент на основе сплавов меди, железа, кобальта.

Высокая стоимость синтетических алмазов, устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства. Для этих целей наиболее перспективным является использование электрохимических методов, которые позволяют не только рекуперировать алмазы, но и извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Целью работы явилось исследование кинетики и механизмов начальной стадии анодного окисления в сернокислых растворах тройного сплава Co—Cu—Sn (Co — 87,7 %, Cu — 10,8 %, Sn — 1,5 %). Использование сернокислых электролитов является наиболее целесообразным с точки зрения технологичности и экологической безопасности: в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> процессы анодного окисления сплава Co—Cu—Sn протекают с достаточно высокими скоростями и не сопровождаются образованием экологически опасных побочных продуктов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. При снятии стационарных поляризационных кривых электрод выдерживали в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений с шагом в 25 мВ, через 1—2 мин фиксировали значение тока. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью  $\pm 0,5$  °С. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Составы электролитов и условия проведения исследований приведены в тексте и подрисуночных подписях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрические исследования показали, что в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  процесс активного растворения электроотрицательной составляющей сплава  $\text{Co—Cu—Sn}$  протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В (рис. 1, кривая 1). При потенциале  $E = 0,42—0,43$  В достигается ток пассивации. В области потенциалов 0,43—0,64 В происходит процесс формирования пассивной оксидной пленки. Постепенное уменьшение плотности тока от потенциала полной пассивации ( $E = 0,64$  В) до потенциала начала выделения кислорода ( $E = 1,28—1,32$  В) вызвано большей скоростью роста толщины барьерной пленки по сравнению со скоростью процесса ионизации кобальта. После достижения потенциала начала выделения кислорода анодная поляризационная

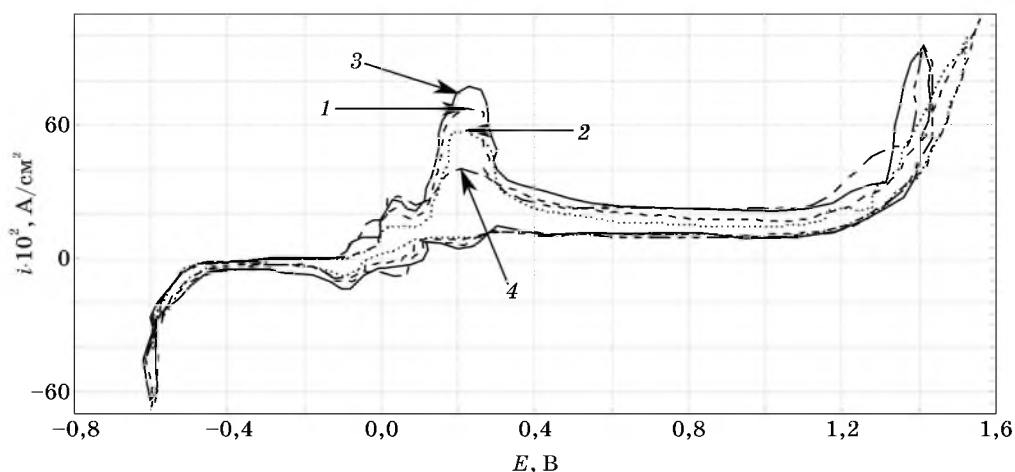


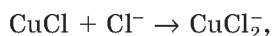
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы сплава  $\text{Co—Cu—Sn}$ :

1—3 — для образцов с обновленной поверхностью, 4 — для образца, предварительно анодно поляризованного при потенциалах активного анодного растворения. Состав электролита, моль/дм<sup>3</sup>: 1, 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1; 2 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,  $\text{NaCl}$  0,007; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,  $\text{NaCl}$  0,045. Температура 20 °С. Скорость развертки 0,01 В/с

кривая имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением процесса выделения кислорода.

Введение хлорид-ионов в 1 М  $H_2SO_4$  сдвигает потенциал полной пассивации в область более положительных значений, повышая токи растворения и токи пассивации (рис. 1, кривая 2). Установлено, что отрицательное влияние  $Cl^-$  на скорость процесса ионизации металлов наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ( $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>). Это, вероятно, объясняется тем, что анионы хлора обладают большей поверхностной активностью, чем ионы  $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ , и замещают большее число ионов  $OH^-$ , т. е. заметнее снижают их каталитическое действие на процесс растворения [1]. Кроме того, низкие концентрации ионов  $Cl^-$  способствуют образованию в сернокислых средах труднорастворимой соли  $CuCl$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа поверхности образцов. Образование  $CuCl$  приводит к солевой пассивации анода. Выше критической концентрации  $Cl^-$  проявляется ускоряющее действие анионов на процесс анодного растворения сплава Co—Cu—Sn (рис. 1, кривая 3). Использование более высоких скоростей развертки потенциала в сульфат-хлоридных электролитах позволяет расщепить анодный пик на два, что свидетельствует о стадийном механизме анодного окисления.

Более высокие токи пассивации сплава Co—Cu—Sn при увеличении количества  $Cl^-$  в сернокислых растворах могут быть обусловлены вытеснением ионов  $OH^-$  хлорид-ионами с поверхности растворяющегося металла [2]. В результате образуются хлориды кобальта, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами. Кроме того, при значительном содержании в электролите ионов  $Cl^-$  наблюдается растворение пассивной пленки соединений  $Cu(I)$ , что может быть связано с протеканием следующих процессов:



Селективный характер растворения компонентов сплава Co—Cu—Sn подтверждается потенциостатическими исследованиями образцов, предварительно анодно поляризованных при потенциалах активного анодного растворения (рис. 1, кривая 4) и гальваностатическими исследованиями сплава Co—Cu—Sn (рис. 2).

В ходе гальваностатических исследований установлено, что при анодной поляризации при потенциалах, превышающих стационарный, полное удаление электроотрицательного компонента с поверхности образца наблюдается при прохождении через межфазную границу одинакового количества электричества, так называемого «критического заряда». При увеличении плотности

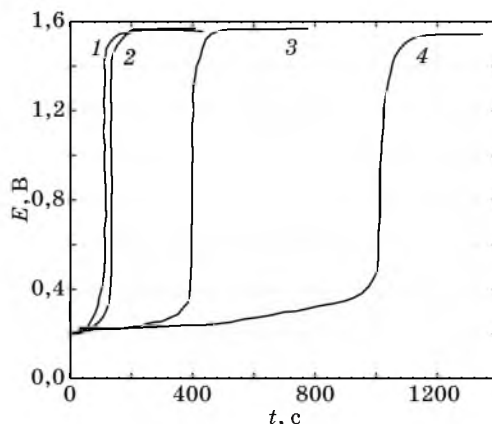


Рис. 2. Хроновольтамперметрические кривые сплава Co—Cu—Sn в 1 М  $H_2SO_4$ .

Плотность тока, А/см<sup>2</sup>:

1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,05; 4 — 0,02.

Температура 20 °С

тока его величина сохраняется неизменной и составляет 23—25 Кл/см<sup>2</sup> для Co—Cu—Sn.

Данную закономерность можно объяснить тем, что в процессе селективного растворения кобальта происходит формирование пористой структуры, обогащенной электроположительными компонентами. Это приводит к расширению области активного растворения, снижению анодных токов в области активного растворения кобальта и увеличению токов в области активного анодного растворения электроположительных компонентов сплава (рис. 1). Интенсификация гидродинамического режима не приводит к существенному увеличению скорости растворения электроотрицательной составляющей сплава, так как процесс главным образом контролируется нестационарной объемной диффузией частиц электролита и ионов металла в матрице.

Таким образом, можно предположить, что при увеличении степени развитости поверхности, селективное растворение сплава Co—Cu—Sn постепенно сменяется равномерным с потенциалобразующей реакцией окисления электроположительного компонента. Атомы меди и олова на поверхности растворяющегося сплава имеют повышенную активность, поэтому их растворение происходит при потенциалах, более отрицательных, чем равновесный потенциал чистых металлов.

При низкой поляризации электрода наблюдается осаждение меди в собственную фазу на поверхности растворяющегося сплава (псевдоселективное растворение). Кинетика анодного растворения сплава Co—Cu—Sn при этом контролируется стадией окисления более электроположительных компонентов.

Для изучения механизмов начальной стадии процесса анодного растворения в области бестокового потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации сплава в сернокислых средах (рис. 3, таблица). О процессе селективного растворения металлических составляющих сплава Co—Cu—Sn свидетельствует появление нескольких тафелевских участков на анодных стационарных поляризационных кривых в сульфатных и сульфат-хлоридных средах.

Тангенсы углов наклона и значения кажущихся коэффициентов переноса на первом участке поляризационных кривых для сплава Co—Cu—Sn в 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> характерны для гетерогенного процесса, включающего ряд химических стадий

**Угловые коэффициенты катодных ( $b_k$ ) и анодных ( $b_a$ ) поляризационных кривых сплава Co—Cu—Sn и кажущиеся коэффициенты переноса катодного ( $\alpha$ ) и анодного ( $\beta$ ) процессов**

Состав электролита	Значение бесточного потенциала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
		$b_k$	$b_a$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha + \beta$	$\beta/\alpha$
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,011	0,023	0,023	2,5	2,5	5	1
		0,023	0,074	2,5	0,8	3,3	0,33
		0,104	0,104	0,5	0,5	1	1
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0,03M Cl <sup>-</sup>	-0,005	0,017	0,01				
		0,04	0,04	1,5	1,5	3	1

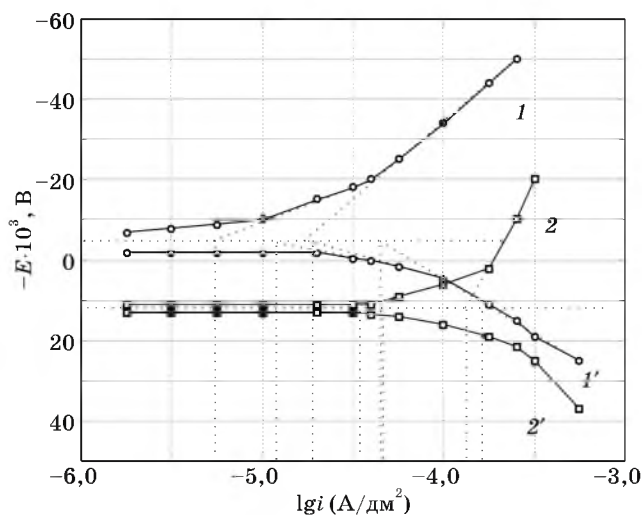
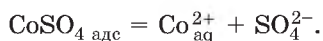
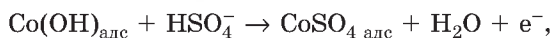
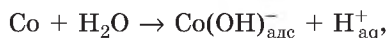
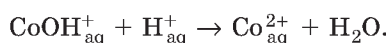
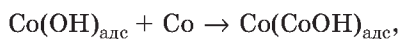


Рис. 3. Поляризационные кривые Co—Cu—Sn в сернокислом растворе:  
1, 2 — катодные; 1', 2' — анодные. Состав электролита, моль/дм<sup>3</sup>: 1, 1' — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1, NaCl 0,028; 2, 2' — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1

с участием анионов [1]. На основании сходства кинетических параметров процессов, рассмотренных в работах [1, 2], процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава можно представить следующим образом:

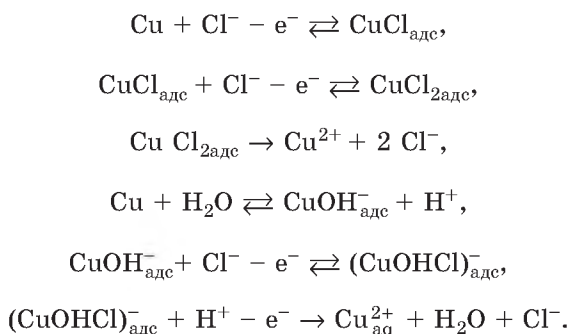


Учитывая предположение о том, что поверхностная концентрация ионов OH<sup>-</sup> в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды [3], адсорбированных на поверхности металла, процесс анодного растворения кобальта в кислых растворах можно представить следующим образом:



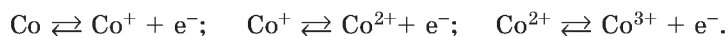
Другие анионы в той или иной степени способны вытеснять ионы  $\text{OH}^-$  с поверхности растворяющегося металла и тем самым снижать их каталитическое действие. При введении в сернокислый раствор ионов  $\text{Cl}^-$  углы наклона поляризационных кривых в области стационарного потенциала уменьшаются (рис. 3), что объясняется участием хлорид-ионов в электродных реакциях. Ингибирующее влияние  $\text{Cl}^-$  на скорость процесса ионизации электроотрицательного компонента сплава наблюдается при концентрации менее критической ( $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>). Это свидетельствует о преобладании гидроксидного механизма ионизации кобальта в соответствии с приведенными выше реакциями.

Выше критической концентрации преобладает непассивационный хлоридный механизм. Это приводит к увеличению скорости анодного растворения сплава в соответствии с реакциями [2]:



Кинетические параметры второго участка поляризационных кривых для сплава  $\text{Co—Cu—Sn}$  в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  характеризуют трехстадийный электродный процесс, о чем свидетельствует значение  $(\alpha + \beta)$ , равное 3,3. Можно предположить, что в этом случае протекает процесс окисления активных металлов до трехвалентного состояния. При этом замедленной является стадия отщепления первого электрона ( $\beta/\alpha = 1/3$ ).

Третий участок кривых разряда-ионизации для сплава  $\text{Co—Cu—Sn}$  ( $\alpha + \beta = 1$  и  $\beta/\alpha = 1$ ) характеризует либо одностадийную одноэлектронную реакцию, либо, что более вероятно, трехэлектронный процесс с замедленной стадией переноса второго электрона, протекающий по схеме:



В сульфатно-хлоридных растворах ионизация электроотрицательной составляющей сплава  $\text{Cu—Sn—Co}$  протекает с участием трех электронов ( $\alpha + \beta = 3$ ). Равенство угловых коэффициентов катодных и анодных поляризационных кривых  $b_a = b_k = 0,04$  и отношение  $\beta/\alpha = 1$  свидетельствуют о том, что замедленной является вторая стадия. Предложенные схемы анодного растворения сплавов на основе металлов группы железа согласуются с данными рентгенофазового анализа поверхности образцов, анодно поляризованных при потенциалах активного растворения. Установлено, что в состав фазовых пассивных пленок входят эвтектид  $\text{CuSn}$ , оксиды, гидроксиды, соли кобальта и меди:  $\text{Co}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного растворения кобальта и накопление на поверхности образца меди и олова.

Процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В. В области потенциалов, близких к бестоковому, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации кобальтовой составляющей сплава является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице из электроположительных компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
2. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов / Г. В. Халдеев. Пермь: ПГУ, 1994. 473 с.
3. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви. Ленинград: Химия, 1989. 455 с.

УДК 541.34

**Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. А. АЗАРОВА, В. Г. СОКОЛОВ,  
Н. Б. БЕЛЯСОВА, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,  
Т. Н. КАМЕНСКАЯ, С. М. АЗАРОВ, В. Н. МАКАТУН, В. А. ТАРАСЕВИЧ**

## **АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ С ПЛЕНОЧНЫМИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Серебро и некоторые его соединения относятся к числу наиболее эффективных средств защиты человека от бактериального воздействия, и в этой связи понятны причины, по которым они включаются в состав самой различной потребительской продукции [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана принципиальная возможность придания микробоцидных свойств фильтрующим поверхностям алюмосиликатных материалов (формирование нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO<sub>2</sub>), которая может быть реа-



лизована для предотвращения обрастания фильтроэлементов микроорганизмами в процессе работы.

В задачу настоящей работы входило установление взаимосвязи между составом пленочных Ag-содержащих слоев из оксигалогенидов олова на поверхности керамических фильтрующих материалов, их строением и условиями, при которых возникает микробицидная активность образцов в отношении тест-культур разных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida rubrum* и *Pseudomonas fluorescens*.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах цилиндрической формы (наружный диаметр 16 мм, высота 70 мм, толщина стенки 4 мм), а также кольцах и сегментах из них (площадь 25—100 мм<sup>2</sup>). Материал образцов — силикатная керамика (открытая пористость 33—35 %), полученная прессованием с последующим спеканием (850 °С) шихты на основе кристаллического SiO<sub>2</sub> и алюмосиликатного связующего.

Формирование активных поверхностей осуществляли поочередным нанесением пленочных структур из растворов соединений олова и серебра. Для этого вначале использовали 0,1 М раствор SnCl<sub>2</sub> в 0,1 М растворе HCl, после обработки в котором следовала многократная промывка теплой (60 °С) водой для обеспечения гидролиза адсорбированных соединений, образования пленки и предотвращения попадания ионов Sn(II) в раствор нитрата серебра. Затем осуществляли осаждение серебра из 0,1—1,0 % растворов AgNO<sub>3</sub>. В ряде опытов в них добавляли 5 % раствор, содержащий иод и иодид калия (5 %). Реактивы имели квалификацию х. ч. и не подвергались дополнительной очистке. Перед обработкой образцы промывали горячей (90 °С) дистиллированной водой и изопропиловым спиртом с последующей сушкой при 60 °С.

Для получения наиболее полной информации о влиянии условий формирования пленочных структур на их антимикробные свойства для обработки образцов использовали как свежеприготовленные, так и состарившиеся при хранении в темноте (до одного месяца) растворы SnCl<sub>2</sub>: варьировали время обработки в растворах и промывок образцов, длительность и температуру сушки и температурной обработки.

Оценку биоцидных свойств по отношению к бактериям *Pseudomonas fluorescens* осуществляли суспензионным методом. Образцы стерилизовали автоклавированием, вносили в пробирки с суспензией бактерий в питательном бульоне (содержание клеток 10<sup>1</sup> КОЕ/см<sup>3</sup>) и инкубировали при 30 °С. Об антибактериальных свойствах образцов судили по изменению степени мутности и цвета суспензий через определенные промежутки времени. Для количественной оценки биоцидности материалов (способности вызывать гибель клеток) их вносили в суспензии бактерий с концентрацией 3 · 10<sup>3</sup> КОЕ/см<sup>3</sup> и инкубировали 24 ч, подсчитывая число сохранивших жизнеспособность бактерий методом высева на плотную среду. Использовали параметр «выживаемости» *B* (%), который определяли по формуле:

$$B = 100 K_1/K_2, \quad (1)$$

где *K*<sub>1</sub> — концентрация жизнеспособных клеток в суспензии с образцом; *K*<sub>0</sub> — исходная концентрация клеток в инокулянте.

Степень антимикробной активности  $R$  определяли как

$$R = \lg K_1/K_2, \quad (2)$$

где  $K_2$  — концентрация жизнеспособных клеток в контрольном образце.

Изучение антимикробной активности образцов проводили также в отношении четырех тест-культур микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Candida rubrum* методом их диффузии в питательный агар, который используется для определения чувствительности микробов к антибиотикам [3]. Количество КОЕ тест-суспензии микробов составляло  $10^9$  в  $1 \text{ см}^3$ . В ряде работ [4—6] показана пригодность этого метода для оценки биоцидных свойств галогенидных солей серебра и некоторых других его труднорастворимых соединений, нанесенных из растворов на различные по своей природе материалы.

Как и в случае антибиотиков считали, что культура не чувствительна к биоциду при диаметре зоны просветления (зоны лизиса)  $\leq 15$  мм вблизи испытуемого образца керамики с серебросодержащей пленкой, помещенного в мясо-пептонный агар с тест-культурой микроорганизмов. Культуру считали малочувствительной при зонах 15—20 мм (проявление олигодинамического действия) и высокочувствительной при размерах зон  $\geq 25$  мм.

Структурные исследования материалов до и после модификации проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO-1420. Содержание серебра определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Liberty RL.

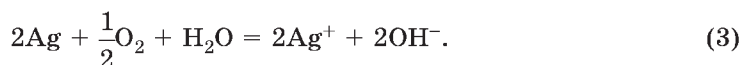
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что непосредственное осаждение серебра из растворов на многие материалы, как правило, сопряжено с рядом трудностей. К таковым, в частности, относится исследуемый фильтрующий материал. Экспериментально установлено, что при его пропитке в растворе  $\text{AgNO}_3$  и последующей обработке в растворах восстановителей ( $\text{NaBH}_4$  или  $\text{CH}_2\text{O}$ ) серебро неравномерно осаждается на керамической поверхности и непрочко удерживается на ней. Если образцы вначале пропитать в растворе восстановителя, а затем в растворе соли серебра, то серебро образуется не только на поверхности, но и в объеме раствора, то есть используется нерационально. То же самое происходит при попытках сформировать пленку галогенидов серебра с использованием растворов, содержащих ионы серебра и галогенид-ионы.

Установлено, что серебро легко осаждается на поверхности керамических образцов, если перед помещением в раствор  $\text{AgNO}_3$  их обработать в кислых растворах  $\text{SnCl}_2$  и промыть водой. Аналогичный методический прием широко используется для активации поверхности неорганических и органических материалов с целью химического осаждения на них из растворов металлов и сплавов (Cu, Ni, Co, Ni—P, Ni—B и др.) [7]. В таких случаях материалы после пропитки в растворах  $\text{SnCl}_2$  и промывки в воде для формирования пленки гидроксохлоридов Sn(II) обрабатывают в разбавленных ( $\sim 0,01$  %) растворах  $\text{PdCl}_2$ .

Состав продуктов гидролиза растворов  $\text{SnCl}_2$  достаточно хорошо изучен [8]. Это малорастворимые оксигалогениды  $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$  и до конца не установленные, более сложные полимерные соединения  $\text{Sn}(\text{II})$ . Они могут образовываться не только на твердой поверхности (в виде частиц с размерами  $\sim 3$  нм и небольших островков  $\sim 25$  нм), но и в объеме растворов  $\text{SnCl}_2$  при их длительном хранении. В свежеприготовленных растворах около 95 % коллоидных частиц имеют размеры от 5 нм до 20 нм. Процессы, протекающие в растворах при хранении, зависят от концентрации и рН растворов, условий хранения (в темноте, на свету), количества растворенного кислорода и др. При протекании параллельных процессов окисления и гидролиза  $\text{Sn}(\text{II})$  в химический состав коллоидных частиц, образующихся в объеме растворов  $\text{SnCl}_2$ , могут входить соединения  $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$  и  $\beta\text{-Sn}$ . Не исключается возможность образования подобных соединений в составе продуктов гидролиза, формирующихся на поверхности обрабатываемых в растворах материалов.

Целесообразно отметить, что, судя по известным данным, чистое металлическое серебро не проявляет антибактериальной активности. Такое свойство проявляют ионы серебра при их чрезвычайно малой концентрации ( $\sim 2 \cdot 10^{-11}$  г-ион/дм<sup>3</sup>). Это так называемое «олигодинамическое действие» открыто в 1893 г. Нагели. Переход ионов  $\text{Ag}^+$  в воду из металла можно представить в виде реакции, протекающей с участием кислорода:



Этот переход может осуществляться иначе, если на поверхности серебра присутствует оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Характерно, что в изучавшихся ранее разных по составу системах он всегда обнаруживался в очень малых количествах. В качестве примера можно привести тонкопленочные структуры из серебра и диоксида титана, обладающие антимикробной активностью при облучении УФ-излучением [9].

Оксид серебра в воде малорастворим, однако он придает раствору основную реакцию: растворенная часть гидратируется до  $\text{AgOH}$ , который диссоциирует на ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В работе [10] отмечается, что упомянутое «олигодинамическое действие» может проявлять и металлическое серебро, если оно загрязнено примесями или содержит промоторы (трудно растворимые оксиды или гидроксиды, например, титана, олова, цинка, тантала, алюминия и др., а также некоторые фосфаты). В их присутствии могут возникать локальные гальванические токи, облегчающие переход следовых количеств серебра в раствор. Есть основания считать, что это условие соблюдается не только в случае различных препаратов коллоидного серебра, но также в случае металлического серебра. Подтверждением могут быть полученные нами данные об антимикробных свойствах серебряного электрода и серебряного катализатора Д-53, предназначенного для промышленного использования в процессах парциального окисления метанола в формальдегид (табл. 1).

В обоих случаях размеры зон лизиса меньше 20 мм, что может быть следствием проявления невысокой чувствительности тест-культур к исследованным образцам.

Таблица 1

Результаты исследования микростатических свойств  
серебряного электрода и катализатора Д-53

Образец	Размеры зон лизиса, мм			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
Серебряный электрод	19	16	18	16
Катализатор Д-53	18	16	13	14

В связи с изложенным становятся понятными причины, по которым в состав эффективных антимикробных средств включаются серебро и его галоидные соединения вместе с промоторами, облегчающими появление в окружающем их пространстве ионов  $Ag^+$ . Механизм этого процесса не всегда понятен, однако есть основание считать, что промоторы стабилизируют серебро в форме  $Ag^+$ . В составе антимикробных композиций, используемых для медицинских целей, содержание серебра или галогенидов серебра в сочетании с промоторами может составлять 1—75 вес. %. При этом до 25 вес. % приходится на долю серебра [6].

По аналогии можно предположить, что в случае исследуемых нами пленочных структур оксигалогениды Sn(II) могут выполнять функцию промотора реакции  $Ag \rightarrow Ag^+$  и облегчать диффузию ионов  $Ag^+$  в раствор. Это предположение получило экспериментальное подтверждение в опытах, результаты которых рассматриваются далее.

Как показали проведенные исследования, во всех случаях пленки оксигалогенидов олова без каких-либо трудностей могут быть сформированы как на поверхности керамических образцов, так и на поверхности стекол в параллельно проводившихся опытах. После промывки в воде и сушки на воздухе они прозрачны, а их толщина не превышает 150—200 нм. По данным электронной микроскопии пленки хорошо воспроизводят микрорельеф поверхности исходной керамики и имеют мелкозернистое строение с размерами элементов менее сотни нанометров (частицы неразличимы методом СЭМ). Пленки, содержащие серебро, имеют хорошую прочность сцепления с керамикой, их адгезия еще более возрастает после прогрева на воздухе при 150 °С в течение 30—60 мин.

По данным электронной микроскопии серебро неравномерно распределяется по поверхности керамики в виде  $Ag$ -содержащих частиц, максимальные размеры которых не превышают 200 нм (рис. 1). Отдельные частицы имеют квадратную форму, но в подавляющем большинстве случаев их форма неправильна. Скопления из таких близко расположенных друг к другу частиц на гладких участках могут занимать площадь более 100  $\mu m^2$ . На керамической поверхности, имеющей поры, в содержащей серебро пленке заметны разрывы (указано стрелками на рис. 1).

В табл. 2 представлены лучшие результаты изучения антимикробных свойств образцов с пленочными структурами из оксигалогенидов олова и серебра в отношении тест-культур микроорганизмов, которые свидетельствуют о более высокой антимикробной активности исследуемых образцов в сравнении с металлическим серебром (см. табл. 1). Это относится практически ко всем исследованным керамическим образцам с серебросодержащими пленочными структурами.

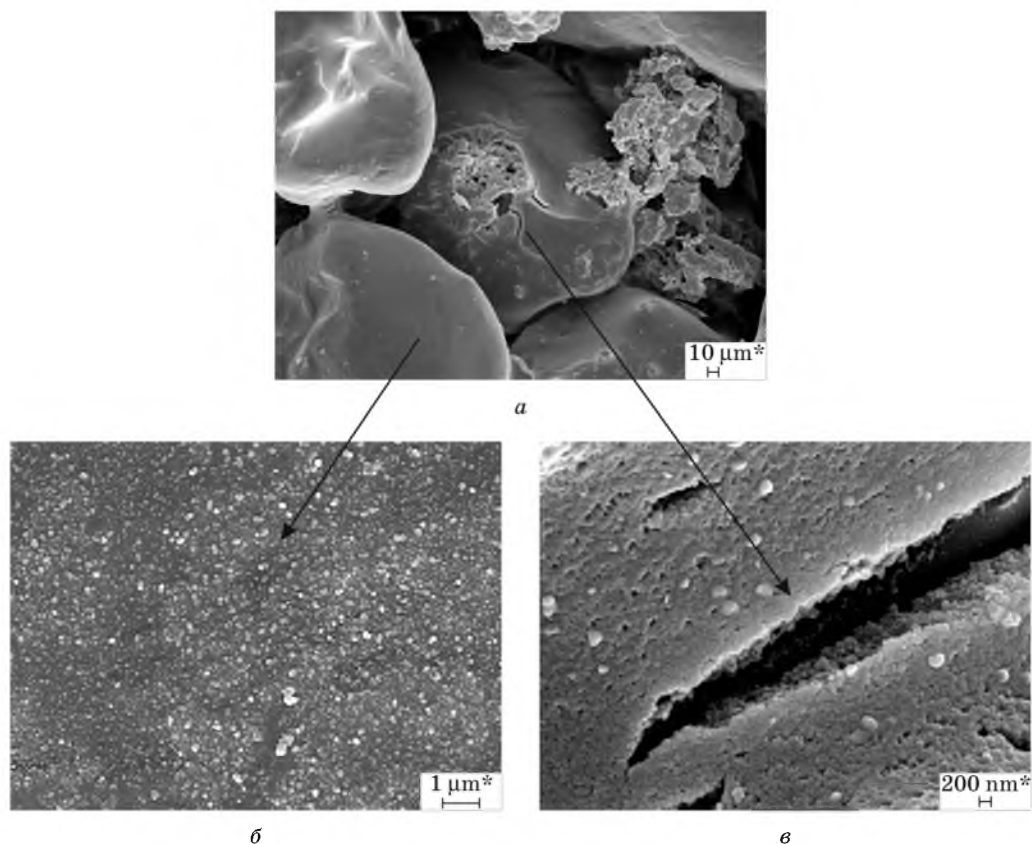


Рис. 1. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова

Таблица 2

**Антимикробная активность керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами**

Размеры зон лизиса, мм			
<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
25	24	23	29

Необходимо отметить, что образцы с оксигалогенидами олова, не содержащие серебро, не проявляли антимикробных свойств в отношении всех изучавшихся тест-культур. В этом состоит их принципиальное отличие от оловоорганических соединений, в особенности производных с тремя органическими группами, которые благодаря высокому биоцидному действию и нетоксичности широко используются (преимущественно за рубежом) для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (грибки, бактерии, насекомые и др.), а также как бактериостатики, в производстве бумаги из древесной пульпы [11].

На данном этапе исследований выявлена взаимосвязь между антимикробными свойствами керамических образцов и некоторыми условиями формирования пленочных структур. Так, для увеличения биоцидной активности образцов целесообразно использовать состарившиеся растворы  $\text{SnCl}_2$ , а также прогревать образцы.

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследования биоцидных свойств керамических образцов с пленочными структурами в отношении бактерий *Pseudomonas fluorescens*. Из данных табл. 3 следует, что образцы, не содержащие серебра, не обладают бактерицидными свойствами, так как не способны ингибировать рост бактерий даже в течение суток в суспензии с минимальной концентрацией клеток ( $10^1$  КОЕ/см<sup>3</sup>).

Таблица 3

**Рост бактерий *Pseudomonas fluorescens*  
в присутствии керамических образцов**

Длительность инкубирования, сутки	Интенсивность мутности бактериальных суспензий, содержащих керамические образцы, модифицированные агентами					
	Исходная керамика	$\text{SnCl}_2$	$\text{SnCl}_2$ , $\text{AgNO}_3$	$\text{SnCl}_2$ , $\text{I}_2$	$\text{SnCl}_2$ , $\text{I}_2$ ; $\text{AgNO}_3$	$\text{SnCl}_2$ , $\text{I}_2$ ; $\text{AgNO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
1	+	+	-	+	-	-
2	++++	++++	-	++++	-	-
3	++++	++++	-	++++	-	-
5	++++	++++	+++	++++	-	-
Добавление к суспензиям по 2 см <sup>3</sup> питательного бульона						
7	Испытания прекращены				-	-
9					-	++
12					-	+++
Добавление к суспензиям по 2 см <sup>3</sup> питательного бульона						
16	Испытания прекращены				-	Испытания прекращены
21					-	
26					-	

Примечание. (-) — отсутствие роста; (+), (++) , (+++) — промежуточная интенсивность роста; (++++) — наиболее интенсивный рост клеток.

Образец 3 ингибирует рост бактерий в течение трех суток, а образец 6 (дополнительная обработка образца 5 в растворе  $\text{CH}_2\text{O}$  с целью восстановления ионов серебра) — в течение семи. При более длительных испытаниях клеточные суспензии вновь достигают максимальной концентрации. Только образец 5 обеспечивает гибель всех клеток, содержащихся в суспензии, что объясняет отсутствие роста бактерий в течение 26 суток наблюдения.

Количественные параметры биоцидных свойств образцов представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Выживаемость бактерий *Pseudomonas fluorescens* в присутствии керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами**

Наименование образца	Содержание жизнеспособных клеток, КОЕ/см <sup>3</sup>	Выживаемость <i>B</i> , %	Степень антимикробной активности <i>R</i>
Образец 1	$5,6 \cdot 10^8$	100	0
Образец 5	$< 10^1$	$< 0,33$	$> 7,75$
Образец 6	$3,9 \cdot 10^7$	100	1,16

Из данных табл. 3 и 4 следует, что наиболее эффективно проявляют биоцидные свойства структуры из оксигалогенидов, содержащие иод. Можно допустить, что этот результат является следствием формирования пленочной структуры, содержащей в своем составе не только металлическое серебро, но также такие труднорастворимые соединения, как AgCl (ПР  $1,8 \cdot 10^{-10}$ ), AgI (ПР  $1,1 \cdot 10^{-16}$ ) и возможно SnI<sub>2</sub> (ПР  $10^{-4}$ ). Их не удается идентифициро-

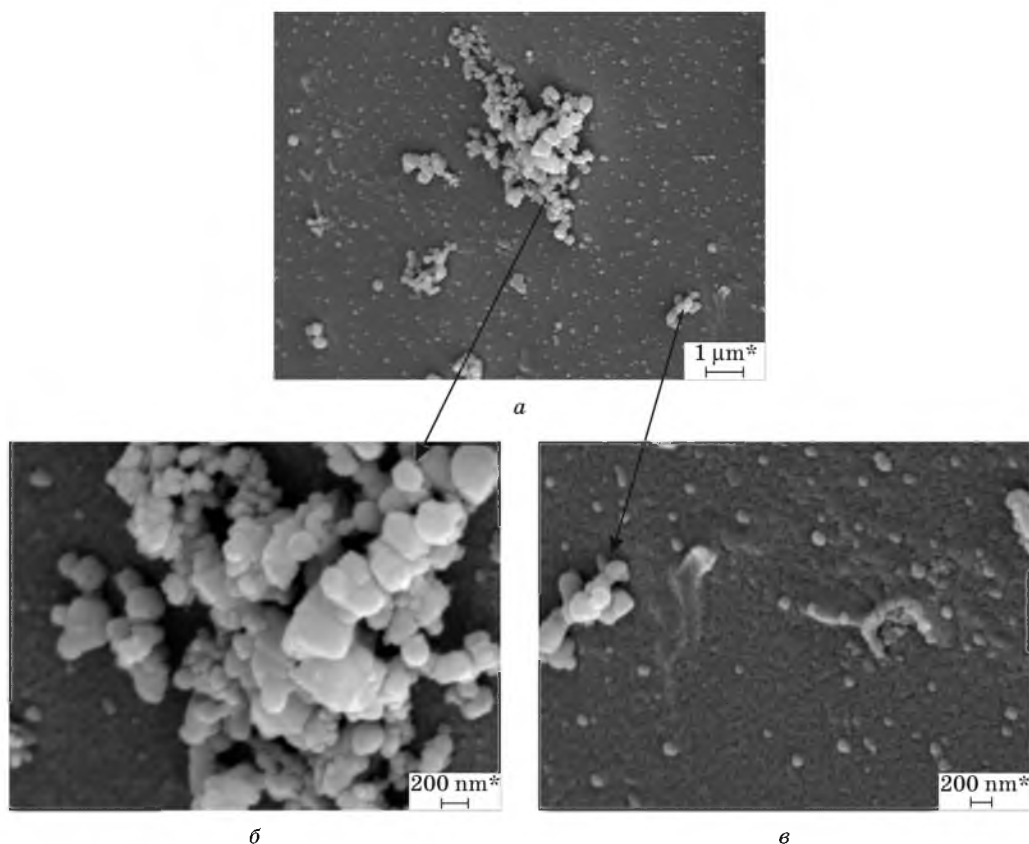


Рис. 2. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова с добавками иода

вать методом рентгеноструктурного анализа, однако можно предположить, что именно они визуализируются на электронно-микроскопических снимках поверхности Ag-содержащего слоя (рис. 2) в виде равномерно частиц округлой формы, распределенных либо равномерно, либо входящих в состав агрегатов и агломератов (см. стрелки на рис. 2).

Представленные результаты дают основание полагать, что необходимым условием проявления биоцидности пленочными структурами является присутствие в них ионов серебра. В рассмотренных случаях оксигалогениды олова могут выполнять функцию стабилизатора серебра, присутствующего как в легко окисляемой высокодисперсной форме, так и в форме труднорастворимых соединений, являющихся источниками Ag-ионов, обеспечивающих антимикробную защиту керамики. Это допущение находит косвенное подтверждение в опытах с обработкой образцов в растворах сильных восстановителей ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ). Так, восстановление ионов серебра должно улучшить свойства образцов, тем не менее их антимикробная активность в отношении всех изучавшихся тест-культур заметно уменьшается. Снижается она также после обработки образцов в 25 % растворе аммиака — растворителе галогенидов серебра.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на поверхности керамических материалов при обработке в растворах  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  формируются микрогетерогенные пленочные структуры из оксигалогенидов олова, нанодисперсных частиц серебра и его трудно растворимых соединений, придающие образцам антимикробные свойства.

2. Ионы серебра, как сильный окислитель многих органических соединений, являются биологически активным агентом антимикробной защиты керамики. В пленочных структурах их источником служит серебро и его трудно растворимые соединения, стабилизированные оксигалогенидами олова.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Schneider D.* // Newsletter Tools and Products in Micro and Nanotechnology. 2007. Vol. 12, № 6. P. 1—6.
2. *Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г.* и др. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 3. С. 383—391.
3. Постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь № 68. 2007.
4. *Pratt A. S.* Pat. 4849223. USA. 1989.
5. *Edwards N., Mitchell S. B.* Pat. 4906466. USA. 1990.
6. *Edwards N., Mitchell S. B., Pratt A. S.* Pat. 5413788. USA. 1995.
7. Химическое осаждение металлов из водных растворов // Под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987. 270 с.
8. *Рева О. В.* // Химические, электрохимические и фотохимические превращения соединений олова в гетерогенных системах: дис. ...канд. хим. наук. Минск, БГУ. 1999.
9. *Page K., Palgrave R., Parkin I.* et al. // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 95—104.
10. *Ремь Г.* // Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
11. *Гриневуд Н., Эрншо А.* // Химия элементов. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. Т. 2. С. 375.



УДК 541.124+546.431

Д. Д. ПОЛЫКО, Л. А. БАШКИРОВ,  
С. В. ТРУХАНОВ, Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ , $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Высококоэрцитивный феррит стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоплюмбита широко используется для изготовления керамических постоянных магнитов, которые применяются в различных областях науки и техники [1]. В работе [2] установлено, что в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  замещение ионов стронция  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$  до  $x = 0,2$  приводит к увеличению поля анизотропии и, следовательно, росту коэрцитивной силы, определяющей энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  постоянных магнитов. Это позволило во Франции освоить производство постоянных магнитов из твердого раствора  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  со значением энергетического произведения  $(BH)_{\max} = 38,4$  кДж/м<sup>3</sup>. В работе [3] исследованы магнитные свойства твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  и показано, что анизотропный магнит, изготовленный из феррита  $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ , имеет величину энергетического произведения  $(BH)_{\max} = 41$  кДж/м<sup>3</sup>. Поскольку радиус ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 1,04$  Å) меньше радиуса ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1,20$  Å) [4], то частичное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к локальным напряжениям, вследствие чего возрастает коэрцитивная сила. Поэтому введение ионов кальция в твердые растворы на основе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  может быть методом повышения коэрцитивной силы и энергетического произведения  $(BH)_{\max}$ . Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) синтезированы твердофазным методом из оксидов празеодима ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) и карбонатов стронция, кальция. Все реактивы имели квалификацию ч. д. а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch, с добавлением этанола. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 19 и высотой 5—7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и вновь обжигали при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) при комнатной температуре. Определение размеров кристаллитов полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM — 5610LV (Япония). Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагниченности образцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0—5,4 мм и диаметром 1—1,2 мм были измерены вибрационным методом в Институте физики твердого тела и полупроводников Научно-практического центра НАН Беларуси по материалам ведения при температурах 6 и 300 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы исследованных систем представлены на рис. 1.

Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных ферритов систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  (рис. 1, *a*),  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  (рис. 1, *б*) показывает, что однофазные образцы образуются при  $x \leq 0,3$  (рис. 1, кривые 1—4). На рентгеновских дифрактограммах образцов данных систем при  $x = 0,4$ ; 0,5 присутствуют рефлексы самых интенсивных линий  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 1, кривые 5, 6),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (рис. 1, *б* кривые 5, 6).

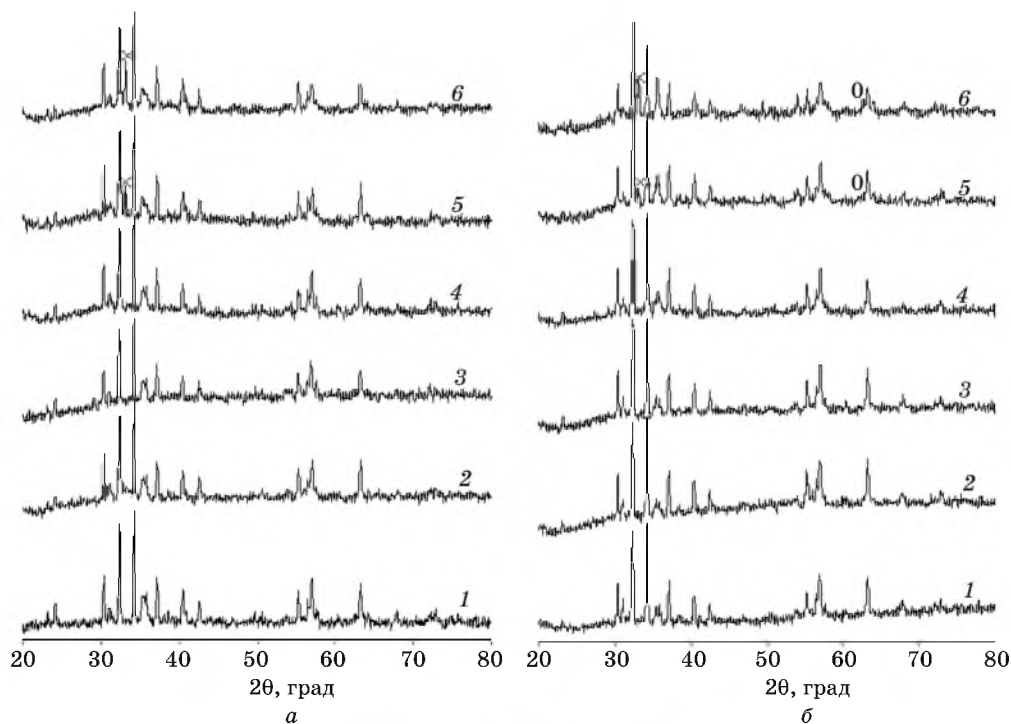


Рис. 1. Рентгенограммы ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  (*a*),  
 $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  (*б*):  
1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 0,1$ ; 3 —  $x = 0,2$ ; 4 —  $x = 0,3$ ; 5 —  $x = 0,4$ ; 6 —  $x = 0,5$ ;  
 $x$  —  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 0 —  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

В области однофазности ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) параметр кристаллической решетки  $a$  твердых растворов систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  линейно уменьшается при увеличении степени замещения  $x$  по уравнениям:  $a(\text{Å}) = 5,8840 - 0,0115x$ ;  $a(\text{Å}) = 5,8840 - 0,0151x$  соответственно. При  $x = 0,4$ ;  $0,5$  параметр  $a$  равен  $5,8810 \text{ Å}$  и  $5,8811 \text{ Å}$  для образцов кобальтсодержащей системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $5,8807 \text{ Å}$  и  $5,8806 \text{ Å}$  для системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  соответственно, и эти величины немного больше, чем для феррита соответствующей системы со степенью замещения  $x = 0,3$  ( $a = 5,8805 \text{ Å}$  в системе  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $a = 5,8795 \text{ Å}$  в системе  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ). Параметр кристаллической решетки  $c$  однофазных образцов ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при увеличении  $x$  увеличивается линейно по уравнениям:  $c(\text{Å}) = 23,080 + 0,277x$ ;  $c(\text{Å}) = 23,080 + 0,416x$  соответственно. Параметр  $c$  образцов данных систем (рис. 2) при  $x \geq 0,4$  практически не изменяется.

Объем элементарной ячейки  $V$ , рассчитанный по формуле:  $V = 0,866025 \cdot a^2c$ , при увеличении  $x$  от 0 до 0,3 увеличивается линейно по уравнениям:  $V(\text{Å}^3) = 691,99 + 5,61x$  для  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $V(\text{Å}^3) = 691,99 + 8,93x$  для  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ . Следует отметить, что в уравнениях линейной зависимости параметров кристаллической решетки исследованных твердых растворов от степени замещения  $x$  в системе  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  абсолютная величина коэффициента при  $x$  больше, чем в системе  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ .

Фотографии поверхности скола образцов ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ , полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 3. На фотографиях видно, что

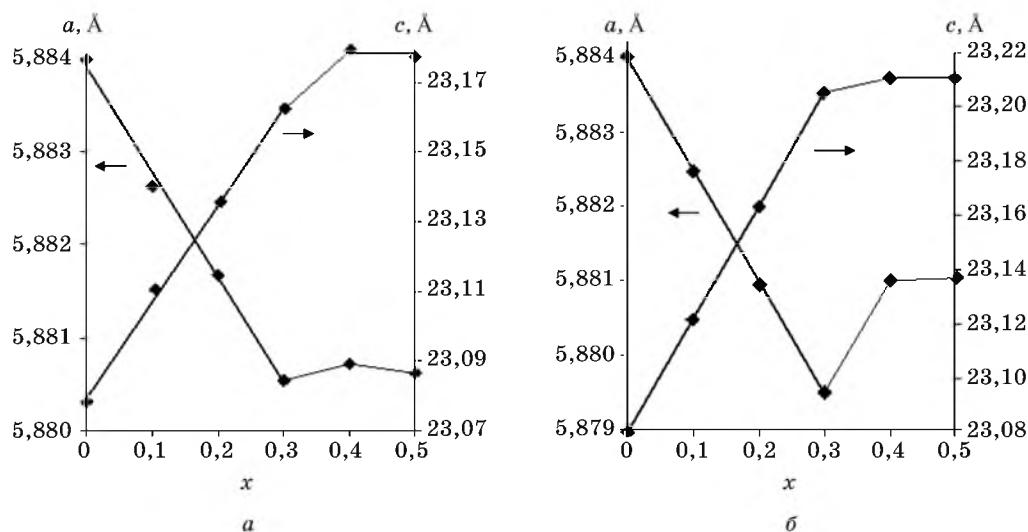


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  (а),  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  (б) от значения  $x$

большинство кристаллитов не имеют хорошей огранки и их размер составляет 2,5—5 мкм. На фотографиях образцов при  $x = 0,4, 0,5$  отсутствуют кристаллиты игольчатой формы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 3 *д, е*).

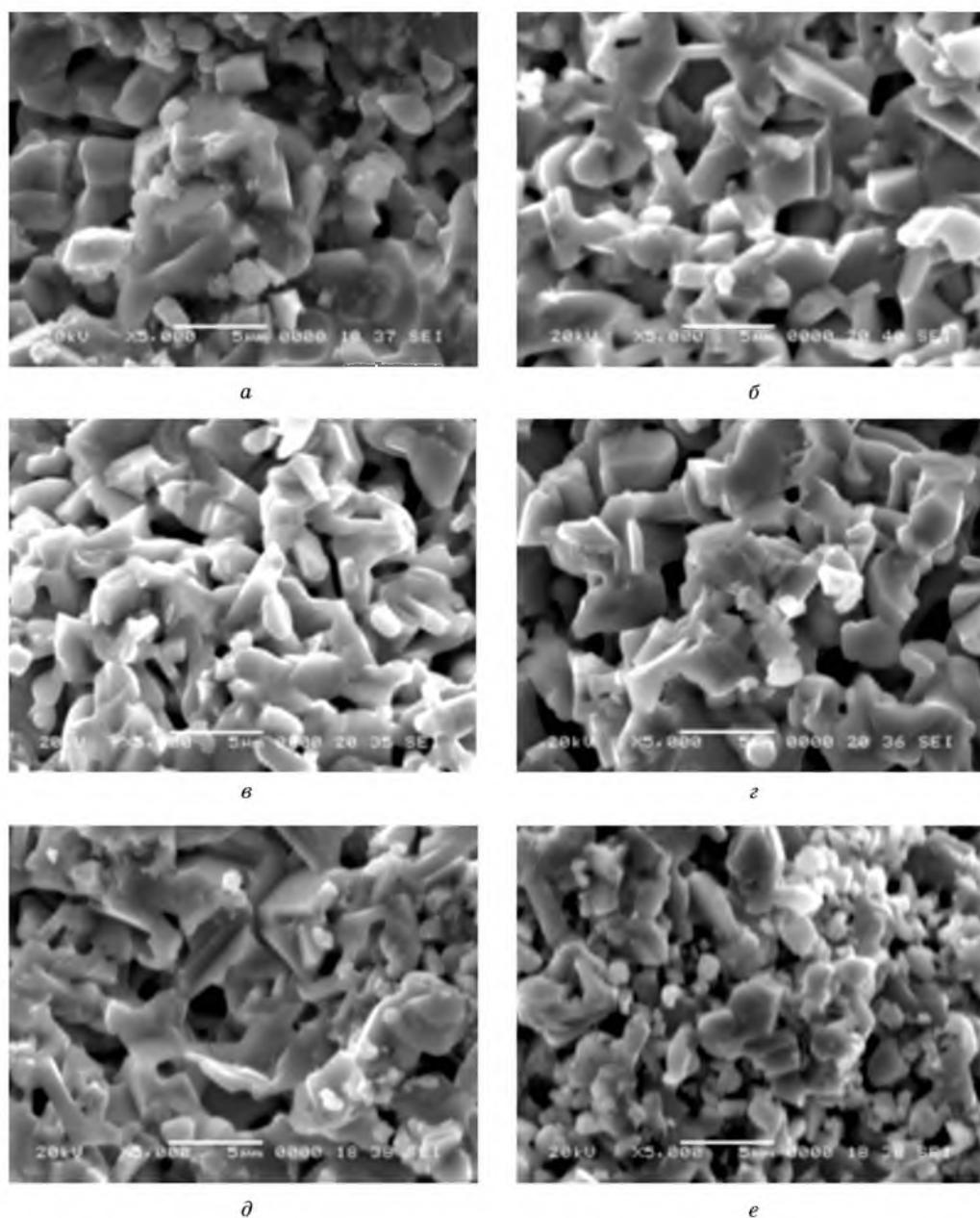


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ :  
*a* —  $x = 0$ ; *б* —  $x = 0,1$ ; *в* —  $x = 0,2$ ; *г* —  $x = 0,3$ ; *д* —  $x = 0,4$ ; *е* —  $x = 0,5$

Измерения удельной намагниченности ( $\sigma$ ), проведенные при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения для ферритов исследованных систем достигается в поле около 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По полученным петлям гистерезиса определены удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma_{H_c}$ ) и по формуле (1):

$$n_s = \frac{\sigma_s \cdot M}{N_A \mu_B}, \quad (1)$$

где  $M$  — молярная масса феррита,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора, рассчитана намагниченность насыщения ( $n_s$ ), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу соответствующего феррита при  $0 \leq x \leq 0,3$  (табл. 1).

Таблица 1

Намагниченность насыщения одной формульной единицы ( $n_s$ ),  
удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma_{H_c}$ )  
ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при температурах 6 и 300 К

$(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ , $x$	Т = 6 К			Т = 300 К		
	$\sigma_{H_c}$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma_{H_c}$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$n_s$ , $\mu_B$
0	2800	104,91	19,81	3870	83,88	15,84
0,1	3070	106,28	20,19	4300	85,22	16,19
0,2	3250	106,12	20,28	4370	85,13	16,27
0,3	3090	104,81	20,15	4210	78,65	15,12
0,4	2040	98,10	—	3100	76,79	—
0,5	2010	94,95	—	3010	74,49	—

Из данных табл. 1 следует, что для ферритов системы  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  возрастание степени замещения  $x$  до 0,2 приводит к увеличению намагниченности насыщения  $n_s$  при температуре 6 К от величины 19,81  $\mu_B$  для  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  до 20,28  $\mu_B$ . При дальнейшем увеличении  $x$  намагниченность  $n_s$  уменьшается ( $x = 0,3$ ,  $n_s = 20,15 \mu_B$ ). В соответствии с моделью Гортера [5] магнитный момент феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  при температуре близкой к абсолютному нулю равняется разности магнитных моментов В-подрешетки, в которой расположены 8 ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , и А-подрешетки с четырьмя ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , магнитный момент которых равен 5  $\mu_B$ . Отсюда следует, что для феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$   $n_s = (8 - 4) \cdot 5 = 20 \mu_B$ . Если предположить, что в твердых растворах  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ионы  $\text{Co}^{2+}$ , магнитный момент которых равен 3  $\mu_B$ , расположены в А-подрешетке, то значение намагниченности насыщения ( $n_s$ ) феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  определяется формулой:  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,8 \cdot 5 + 0,2 \cdot 3) = 20,4 \mu_B$ . Следовательно, при размещении ионов  $\text{Co}^{2+}$  в позициях А-подрешетки, намагниченность ( $n_s$ ) данного феррита теоретически на 0,4  $\mu_B$  больше намагниченности феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $n_s = 20 \mu_B$ ). Экспериментально полученное значение намагниченности насыщения  $n_s$  феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$  при 6 К больше намагниченности насыще-

ния феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  на  $0,47 \mu_B$  (табл. 1), что подтверждает предположение о размещении ионов  $\text{Co}^{2+}$  в А-подрешетке.

В табл. 2 приведены значения удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) и рассчитанной по формуле (1) намагниченности насыщения ( $n_s$ ), выраженной в магнетонах Бора на одну формульную единицу соответствующего феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $0 \leq x \leq 0,3$ .

Таблица 2

**Намагниченность насыщения одной формульной единицы ( $n_s$ ),  
удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ )  
ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при температурах 6 и 300 К**

$(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ , x	T = 6 К			T = 300 К		
	$\sigma H_c$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$n_s$ , $\mu_B$	$\sigma H_c$ , Э	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$n_s$ , $\mu_B$
0	2900	104,59	19,75	3900	81,87	15,46
0,1	3090	106,95	20,33	4090	92,48	17,58
0,2	3050	108,24	20,71	4120	90,10	17,24
0,3	2890	107,07	20,62	4080	89,36	17,21
0,4	2010	96,31	—	3010	76,40	—
0,5	1970	92,88	—	2920	72,94	—

При температуре 6 К намагниченность насыщения ( $n_s$ ) феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$  больше намагниченности феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  на  $0,96 \mu_B$  (табл. 2). Если предположить что катионы  $\text{Zn}^{2+}$  феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$  расположены в А-подрешетке, то намагниченность насыщения  $n_s$  данного феррита определяется формулой:  $n_s = (8 \cdot 5) - (3,8 \cdot 5 + 0,2 \cdot 0) = 21,0 \mu_B$ , т. е. намагниченность насыщения ( $n_s$ ) феррита  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$  теоретически на  $1,0 \mu_B$  больше намагниченности ( $n_s$ ) феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $n_s = 20,0 \mu_B$ ). Это хорошо согласуется с экспериментальным значением  $0,96 \mu_B$ .

Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила в значительной степени определяют величину энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  постоянных анизотропных керамических магнитов. Поскольку при температуре 300 К возрастание степени замещения  $x$  до 0,2 для ферритов систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  приводит к увеличению намагниченности насыщения ( $n_s$ ) на 2,7 и 11,5 %, а коэрцитивной силы ( $\sigma H_c$ ) — на 12,9 и 5,6 % соответственно, то можно ожидать, что постоянные анизотропные керамические магниты из ферритов систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при  $x = 0,1 \div 0,2$  будут иметь значение энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  выше, чем магниты из феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .

## ВЫВОДЫ

В данной работе керамическим методом проведен синтез ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы ферритов со сте-

пенью замещения  $0 \leq x \leq 0,3$  были однофазные, а при  $x = 0,4; 0,5$  содержали примеси  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Установлено, что для однофазных образцов параметры гексагональной кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  имеют линейную зависимость от степени замещения  $x$ .

Ввиду того, что намагниченность насыщения ( $n_s$ ), при температуре близкой к комнатной для ферритов систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при возрастании степени замещения  $x$  от 0 до 0,2 увеличивается на 2,7 и 11,5 %, а коэрцитивная сила ( $\sigma H_c$ ) — на 12,9 и 5,6 % соответственно, то можно полагать, что постоянные магниты из ферритов исследованных систем при  $x = 0,1 \div 0,2$  будут иметь энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  выше, чем у магнитов из феррита  $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
2. Yamamoto H., Obara G. // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47. P. 796—800.
3. Taguchi H., Obara G., Yamamoto H. // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3—6 september 1996 : Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3—4 A 4.
4. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976. 391 с.
5. Гортер Е. В. // Успехи физ. наук. 1955. Т. 57, № 2. С. 273—346.

УДК 541.14

Д. К. ИВАНОВ, Ю. А. ИВАНОВА,  
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА И СВИНЦА В НАНОПОРЫ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

В середине 90-х гг. прошлого столетия было показано [1], что использование двухстадийного процесса анодирования в растворах некоторых кислот позволяет получать пленки анодного оксида алюминия (АОА) с упорядоченной пористой структурой, характеризующейся узким распределением пор по размерам и их правильным геометрическим расположением. Это открытие стимулировало развитие исследований по формированию в таких матрицах пространственно-упорядоченных структур веществ различной химической природы.

Интерес к наноструктурам в подобных пористых матрицах связан с решением на их примере как фундаментальных задач (механизмы зарядового транспорта, поглощение света и люминесценция, процессы самоорганизации и т. д.), так и широкого круга прикладных вопросов: создание высокоэффективных гетерогенных катализаторов, магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, элементов

оптоэлектронных устройств, фотовольтаических преобразователей, химических и биологических сенсоров и др. [2].

Следует, однако, учитывать, что при электрохимическом формировании пористой структуры АОА на гетерогранице с алюминием происходит образование плотного диэлектрического барьерного слоя, который препятствует переносу заряда между металлом и веществом, осажденным в порах. Для решения данной проблемы используют химическое травление барьерного слоя в растворах кислот [3—7], уменьшение напряжения (плотности тока) анодирования на завершающей стадии процесса [5—14], изменение полярности электродов [15]. Другой подход предполагает создание бислойной композиции на основе слоя алюминия на поверхности инородного металла, например, Ti [16—18]. Анодирование тонкой пленки алюминия позволяет практически полностью превратить ее в оксид. Далее барьерный слой удаляют химическими методами. При электроосаждении в полученные поры других веществ в качестве катода будет выступать металл подложки (Ti), поверхность которого ограничена диаметром пор АОА.

Цель данной работы заключалась в формировании нанопористых матриц АОА, пригодных в качестве темплатов для электросинтеза, и в изучении закономерностей электрохимического осаждения теллура в нанопористую упорядоченную структуру АОА. Теллур является прекурсором при электросинтезе ряда полупроводниковых халькогенидов, в частности PbTe. Теллурид свинца широко используется в оптических устройствах, работающих в ИК-диапазоне, а также в термовольтаических преобразователях [19]. Поэтому в работе изучались также процессы осаждения-окисления атомных слоев свинца на частицы теллура в оксидных нанопорах, химическое взаимодействие которых приводит к электросинтезу PbTe.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов использовали бислойные композиции Ti/Al, представляющие собой последовательно напыленные в вакууме слои высокочистого (99,99 вес. %) титана (70 нм) и алюминия марки А5 (99,5 вес. %) (400 нм) на поверхность очищенных ионами аргона пластин кремния (КЭФ-4,5 (100)). Электрический контакт к образцам осуществляли непосредственно к титановому подслою.

Формирование упорядоченной системы нанопор АОА проводили путем традиционной методики двухстадийного анодирования [1] при напряжении 40 В в 0,3 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 1—3 °С в стакане из нержавеющей стали (катод) в стационарном электролите. Удаление первичного АОА проводили растворением в смеси 1,8 вес. % CrO<sub>3</sub> + 10 вес. % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 60 °С.

Электроосаждение теллура проводили из водного электролита, содержащего 1 мМ TeO<sub>2</sub> и 0,1 М HNO<sub>3</sub>. Для электроосаждения свинца в Ti/АОА и на гетероструктуры Ti/АОА-Te использовали электролит состава 50 мМ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,1 М HNO<sub>3</sub>.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке (20 мл) с Pt вспомогательным электродом и насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения (+0,201 В отн. НВЭ). Потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения. Скорость развертки потенциала в потенциодинамических измерениях составляла 0,02 В · с<sup>-1</sup>. Перед электрохимическими измерениями



электролиты в ячейке деаэрировали путем барботирования очищенного аргона в течение 15 мин. В дальнейшем над электролитом поддерживали постоянный ток аргона. Измерения выполнены в стационарном электролите.

Электронно-микроскопическое (ЭМ) исследование выполнено с использованием растрового микроскопа LEO серии 1455 (производство ROENTEC GmbH).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Формирование нанопористых матриц Ti/AOA.** Рис. 1, *a* иллюстрирует изменение анодного тока в процессе анодирования образцов Ti/Al.

Первоначальный резкий рост анодного тока (участок *ab*) связан с окислением алюминия и формированием на его поверхности плотного слоя АОА, наличие которого приводит к падению анодного тока в системе (участок *bc*). Вследствие наличия в электролите щавелевой кислоты происходит разрыхление плотного слоя АОА и зарождение пористой структуры, что проявляется на хроноамперограмме в виде увеличения анодного тока (участок *cd*). Стационарному росту пористого АОА отвечает участок *de* на токовой кривой. Полная трансформация слоя Al в АОА происходит по истечении 35 мин, о чем свидетельствует падение анодного тока в системе (участок *de*) и выход кривой на плато. Поэтому двухстадийный процесс анодирования образцов Ti/Al проводили таким образом, чтобы суммарное время первой и второй стадии составляло 35 мин.

На рис. 1, *b* приведено изображение поверхности АОА, полученное для образцов Ti/Al после двукратного анодирования. Образец характеризуется регулярным распределением пор по поверхности, диаметр которых составляет величину 30 нм. Глубина (пор по данным электронной микроскопии поперечно го скола образца) — 230 нм.

**Удаление барьерного слоя в структурах Ti/AOA.** О полноте удаления барьерного слоя на дне пор можно судить на основании тестовых электрохимических реакций, для которых, как правило, используются процессы восстановления-окисления металла [20] на структурах АОА. Тестовая реакция осаждения-окисления свинца (рис. 2, *a*, кривая 1) на образцах Ti/AOA показала,

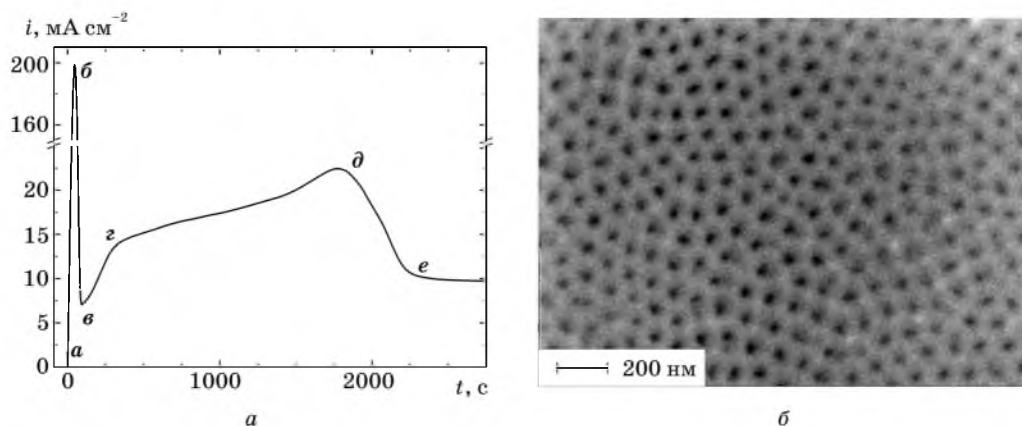


Рис. 1. Изменение анодного тока в ходе анодирования образцов Ti/Al (*a*); ЭМ-снимок поверхности образца Ti/AOA, полученного двухстадийным анодированием (*b*)

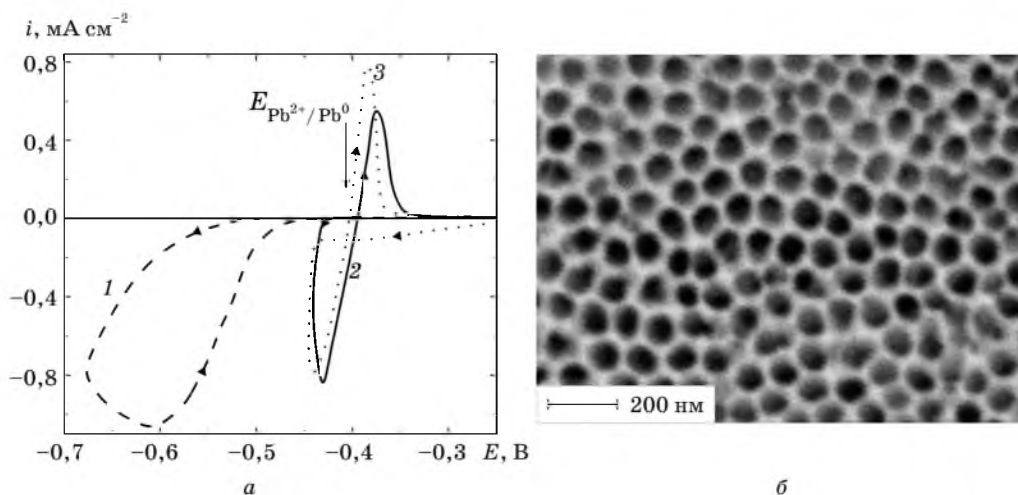


Рис. 2. Вольтамперограммы осаждения-окисления свинца на электродах Ti/АОА 1 — исходный, 2, 3 — после обработки в щавелевой кислоте (а); ЭМ изображение поверхности электрода Ti/АОА после травления в щавелевой кислоте (б)

что восстановление металла протекает со значительным катодным перенапряжением ( $\eta_c = 0,12$  В), обусловленным наличием барьерного слоя на дне пор.

На обратном ходе  $i$ - $E$  кривой регистрируется ярко выраженный гистерезис катодного тока, отождествляемый в литературе с перезарядкой барьерного слоя и освобождением накопленного в нем, как в конденсаторе, катодного заряда [21]. В ходе катодного процесса на электроде осаждается металлический свинец, однако ток его окисления отсутствует вследствие униполярной проводимости барьерного слоя АОА. Для удаления барьерного слоя была использована дополнительная обработка электродов Ti/АОА в растворе щавелевой кислоты (0,3 М) при температуре 40 °С в течение 3 ч. После такой обработки перенапряжение катодного процесса осаждения свинца существенно падает ( $\eta_c = 0,03$  В) и практически совпадает с перенапряжением выделения свинца на титане (рис. 2, а, кривые 2 и 3). Гистерезис на обратном ходе  $i$ - $E$  кривой в этом случае, по-видимому, является следствием автокаталитического характера осаждения металла — осаждение свинца на сформировавшиеся зародыши Pb происходит легче, чем на Ti.

При потенциалах положительнее равновесного значения для пары  $Pb^{2+}/Pb$  происходит окисление металла практически без перенапряжения, что указывает на отсутствие барьера для переноса электронов между частицами Pb и Ti подложкой. Таким образом, электроосаждение целесообразно проводить на электроды Ti/АОА, дополнительно обработанные в щавелевой кислоте. Помимо разрушения барьерного слоя такая обработка приводит к уширению пор АОА до диаметра 60 нм (рис. 2, б), что является положительным моментом для темплатного электросинтеза, поскольку в порах малого диаметра ограничения по массопереносу приводят к неоднородному заполнению темплата. Доля электрохимически доступной поверхности в протравленных образцах составляет 30 %.

**Электроосаждение теллура в нанопоры АОА.** На электродах Ti/АОА в электролите осаждения теллура катодный ток регистрируется при потенциалах меньших -0,16 В (рис. 3, а). Он связан с восстановлением Te(IV) до Te(0)

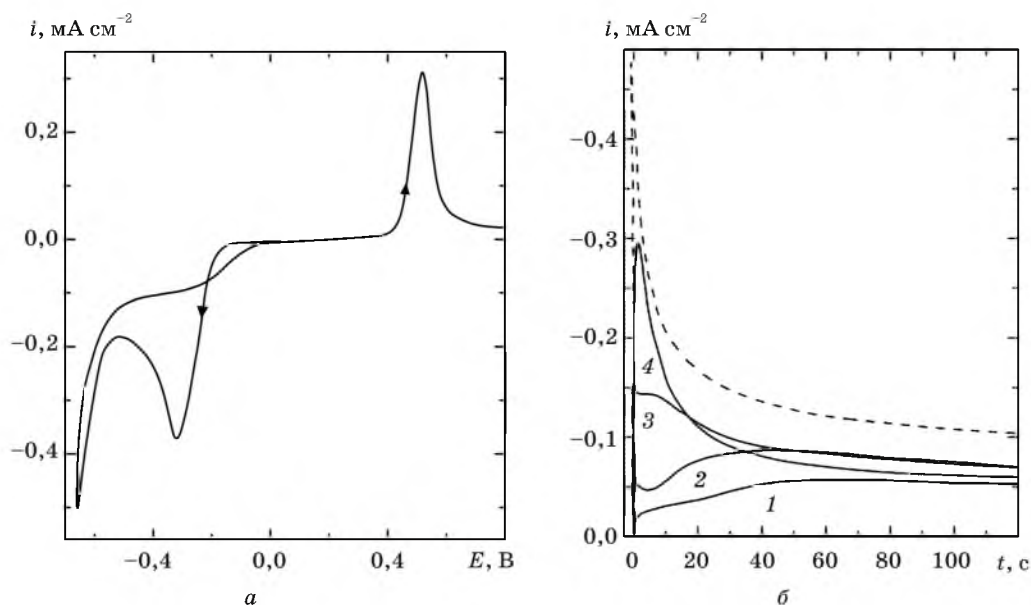


Рис. 3. Вольтамперограмма Ti/AOA электрода в электролите осаждения теллура (а); хроноамперограммы осаждения теллура на Ti/AOA (—) при потенциалах  $-0,2$  (1),  $-0,25$  (2),  $-0,275$  (3),  $-0,3$  В (4) и на Ti (---) при  $-0,2$  В (б)

с перенапряжением  $\eta_c = 0,56$  В, величина которого незначительно отличается от перенапряжения на Ti ( $\eta_c = 0,46$  В).

Минимум катодного тока на  $i$ - $E$  кривой указывает на диффузионно-лимитированный характер процесса. Рост катодного тока при  $E < -0,55$  В связан с восстановлением Те до  $\text{H}_2\text{Te}$ . Электроосаждение теллура в нанопористый АОА является автокаталитическим процессом, о чем свидетельствует гистерезис катодного тока на обратном ходе  $i$ - $E$  кривой в области потенциалов от  $-0,21$  до  $0$  В. Окисление теллура на Ti/AOA электродах происходит без перенапряжения при потенциалах  $E > 0,4$  В, что указывает на отсутствие барьерного слоя и наличие электрического контакта Те с подложкой.

На рис. 3, б приведены хроноамперограммы катодного осаждения Те на Ti/AOA электрод и на Ti. После начальных переходных явлений катодный ток на структурах Ti/AOA стабилизируется и выходит на предельное значение, составляющее  $60 \pm 10$  мкА/см<sup>2</sup>, что меньше предельного диффузионного тока на титане ( $110 \pm 10$  мкА/см<sup>2</sup>) в том же электролите. Это может быть связано как с меньшей площадью электрохимически активной поверхности образцов Ti/AOA по сравнению с титаном, так и с наличием диффузионных затруднений при электроосаждении в нанопористый слой АОА.

**Осаждение Pb на теллур в нанопорах АОА.** На рис. 4, а приведены циклические вольтамперограммы электродов Ti/AOA-Те в электролите осаждения свинца.

При первой развертке потенциала на  $i$ - $E$  кривой регистрируется катодный ток при потенциалах  $E < -0,1$  В с пиком  $C_1$  при потенциале  $-0,21$  В, что связано с

осаждением адатомов свинца ( $Pb_{ad}$ ) с недонапряжением (так называемый эффект *underpotential deposition*, UPD) на теллур [22, 23]. Окисление  $Pb_{ad}$  происходит при потенциалах  $E > -0,07$  В и регистрируется на  $i$ - $E$  кривой в виде максимума анодного тока ( $A$ ) при потенциале 0 В. При первом скане потенциала заряд катодного тока осаждения  $Pb_{ad}$  на Ti/AOA-Те электроды ( $Q_c = 60$  мкКл · см<sup>-2</sup>) в три раза превосходит величину заряда окисления адатомов Pb ( $Q_a = 20$  мкКл · см<sup>-2</sup>), что связано с эффективной диффузией адатомов вглубь наночастиц теллура, их окислением и формированием теллурида свинца [23]. Известно, что процессы UPD свинца на Те и на PbTe протекают при различных величинах недонапряжения ( $\Delta E_{UPD}$  Pb на Те = 0,210 В,  $\Delta E_{UPD}$  Pb на PbTe = 0,275 В [23]). Поэтому при повторном сканировании потенциала на том же электроде на  $i$ - $E$  кривой катодный ток регистрируется уже при более положительных потенциалах (-0,058 В), а на вольтамперограмме проявляется два пика катодного тока  $C_1$  и  $C_2$ , первый из которых отвечает UPD свинца на Те, а второй ( $C_2$ ) на PbTe (рис. 4).

Стоит отметить, что процесс UPD свинца на частицы Те в матрице АОА несколько отличается от UPD свинца на монокристаллических Те-электродах (рис. 4, б). При первом катодном сканировании потенциала массивного Те электрода в электролите осаждения свинца заряды катодного тока осаждения  $Pb_{ad}$  (310 мкКл · см<sup>-2</sup>) и тока окисления  $Pb_{ad}$  (240 мкКл · см<sup>-2</sup>) отличаются не столь значительно (в 1,3 раза), что связано с менее эффективной диффузией  $Pb_{ad}$  вглубь сплошных пленок теллура по сравнению с наночастицами Те в матрице АОА и, соответственно, меньшей скоростью образования PbTe. Пик  $C_2$ , отвечающий UPD Pb на PbTe, наблюдается лишь после продолжительного сканирования потенциала (рис. 4 б, кривые 2 и 3).

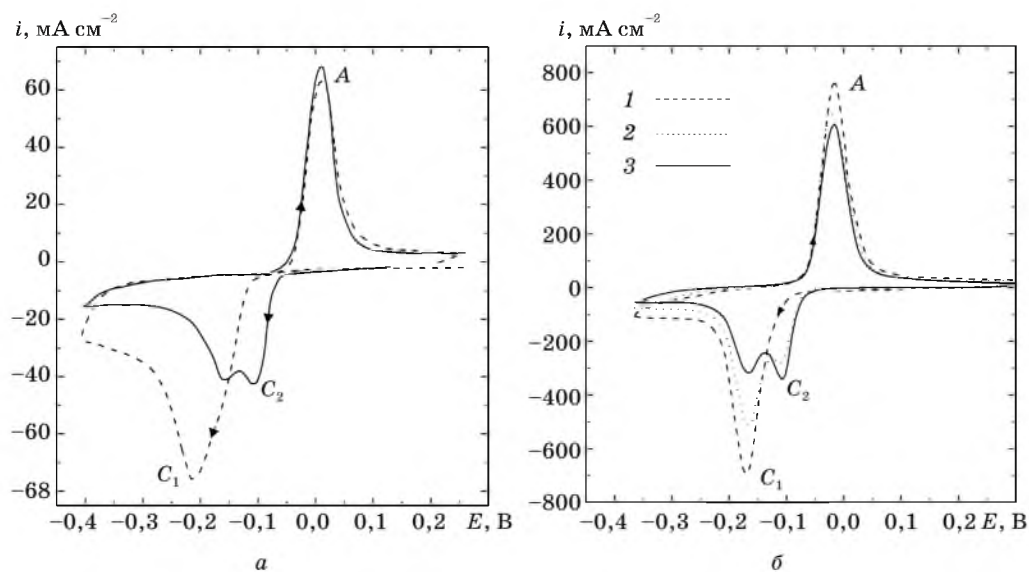


Рис. 4. Вольтамперограммы электродов Ti/AOA в электролите осаждения свинца:  
 а — количество осажденного теллура соответствует 70 % заполнения нанопор  
 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> — 1-й и 2-й сканы потенциала); б — монокристаллические пленки теллура  
 (I — 1-й, 2 — 50-й, 3 — 100-й сканы потенциала)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны условия анодирования бислойных металлических структур Ti/Al, позволяющие сформировать на поверхности титана безбарьерную матрицу АОА с упорядоченной системой нанопор диаметром 60 нм и глубиной 230 нм, пригодную для темплатного электросинтеза. Установлено, что электроосаждение теллура в Ti/АОА электроды является диффузионно-лимитированным и происходит с катодным перенапряжением, практически совпадающим с перенапряжением осаждения теллура на Ti. Отсутствие барьерного слоя АОА между электроосажденным в нанопоры теллуrom и титановой подложкой позволяет осуществлять анодное окисление теллура в порах, что может быть использовано для регулирования его количества и размеров частиц в порах. Показано, что на частицах Те, инкорпорированных в нанопористый темплат АОА, происходит подпотенциальное осаждение (UPD) свинца. Установлено, что адатомы Pb крайне эффективно диффундируют вглубь наночастиц Те с образованием PbTe, что может быть использовано для электросинтеза теллурида в нанопорах АОА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. Vol. 268. P. 1466—1468.
2. Shingubara S. // Journal of Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. P. 17—30.
3. Lillo M., Losic D. // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 327. P. 11—17.
4. Nagaura T., Takeuchi F., Yamauchi Y. et al. // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 681—685.
5. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. et al. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 14037—14047.
6. Nielsch K., Muller F., Li A.-P. et al. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. № 8. P. 58—586.
7. Ghahremaninezhada A., Dolati A. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 480. P. 275—278.
8. Furneaux R. C., Rigby W. R., Davidson A. P. // Nature. 1989. Vol. 337. P. 147—149.
9. Santos A., Vojtkuvka L., Pallares J. et al. // J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 632. P. 139—142.
10. Gerein N. J., Haber J. A. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 17372—17385.
11. Montero-Moreno J. M., Belenguer M., Sarret M. et al. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 259—2535.
12. Choi J., Sauer G., Nielsch K. et al. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 776—779.
13. Ramazani A., Almasi Kashi M., Alikhani M. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 112. P. 285—289.
14. Saedi A., Ghorbani M. // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 91. P. 417—423.
15. Tasaltin N., Ozturk S. et al. // Journal of Optoelectronic and Biomedical Mat. 2009. Vol. 1, № 1. P. 79—84.
16. Xu C.-L., Li H., Zhao G.-Y. et al. // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 2335—2338.
17. Xu C.-L., Li H., Zhao G.-Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 53. P. 1399—1403.
18. Kim K., Kim K., Cho S. // Mater. Chem. Phys. 2006. Vol. 96. P. 278—282.
19. Равич, Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS / Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. М.: Наука, 1968. 384 с.
20. Serebrennikova I., Vanysek P., Birss V. I. // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, № 1. P. 145—151.
21. Hickmott T. W. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 2999—3001.
22. Streltsov E. A., Osipovich N. P. et al. // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 44, № 2—3. P. 407—413.
23. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. et al. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 565. P. 227—234.

УДК 541.138:539.216

С. М. РАБЧИНСКИЙ, Г. А. РАГОЙША,  
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ**КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАДМИЯ  
НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО *p*-Se:  
СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕМНОВОГО  
И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССОВ****ВВЕДЕНИЕ**

Электроосаждение кадмия и селена широко используется при электрохимическом синтезе селенида кадмия CdSe [1—13]. Этот полупроводник представляет значительный интерес в качестве активного элемента фотовольтаических устройств [1—6, 14]. Обычно катодное соосаждение кадмия и селена проводится из водных растворов, содержащих в качестве прекурсоров растворимые соли кадмия (сульфат, хлорид, нитрат и др.), селенистую кислоту ( $H_2SeO_3$ ), селениты ( $Na_2SeO_3$ ), либо селеносульфат ( $Na_2SeSO_3$ ). Следует отметить, что соосаждение кадмия с селеном может происходить как в режиме перенапряжения [1—9], так и в режиме недонапряжения [10] (подпотенциально-го осаждения; *underpotential deposition* — *UPD*). Последний процесс, т. е. *UPD* кадмия на селен широко используется в методе электрохимической атомной эпитаксии [15—21], в котором попеременное осаждение атомных слоев элементов (селена и кадмия) происходит из различных электролитов.

Считается, что *UPD* происходит на поверхность любого селен-содержащего электрода (CdSe, ZnSe, PbSe и др.) за счет формирования прочных связей Cd-Se и отрицательной величины энергии Гиббса образования этого соединения ( $\Delta_f G_{298}^0 \text{ CdSe}_r = -143 \text{ кДж/моль}$  [22]).

Несмотря на широкое использование процессов катодного соосаждения кадмия и селена, для электросинтеза CdSe механизм и кинетика процесса катодной электронуклеации кадмия на массивный селен не изучались. В то же время известно, что Se относится к широкозонным полупроводникам (для тригонального селена  $E_g = 1,9 \text{ эВ}$ , а для моноклинного  $E_g = 2,48 \text{ эВ}$  при 5 К [23]) с дырочным типом проводимости. Поэтому при катодной поляризации *p*-Se-электрода в водных растворах электролитов в полупроводнике происходит образование области пространственного заряда (ОПЗ) [24, 25], которая препятствует протеканию темновых процессов, в том числе и восстановлению катионов металлов. В частности, нами было показано, что при катодном восстановлении катионов  $Pb^{2+}$  на *p*-Se темновой процесс формирования атомных слоев металла не происходит и данный процесс стимулируется только за счет генерации фотоэлектронов [25].

Поэтому цель данной работы заключалась в изучении закономерностей темнового и фотоэлектрохимического осаждения Cd на поверхность *p*-Se.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки поликристаллического тригонального Se толщиной 1 мкм электрохимически осаждали на Au-катоде из электролита состава: 1 моль/дм<sup>3</sup> SeO<sub>2</sub> + 9 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Осаждение проводили при 90 °С и плотности катодного тока 1 мА/см<sup>2</sup>. Au фольгу перед электрохимическими экспериментами предварительно прокаливали на воздухе при 600 °С (1 ч), затем погружали на 15 мин в концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*w* = 96 %) и промывали бидистиллятом. После этого проводили процедуру электрохимической очистки поверхности: потенциал электрода циклировали в области, ограниченной потенциалами выделения молекулярных кислорода и водорода, до получения стабильных циклических вольтамперограмм.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с Pt-вспомогательным электродом и Cl<sup>-</sup>[AgCl, Ag] электродом сравнения. Последний был отделен от рабочего раствора соевым мостиком и соединен через капилляр Лuggина. В рабочее пространство электрохимической ячейки барботировали аргон для удаления молекулярного кислорода, а также выделяющегося в фотоэлектрохимических процессах селеноводорода.

Вольтамперограммы получали с использованием потенциостатов Gamry G300 и ПИ-50-1, стационарные спектры импеданса — с использованием виртуального спектрометра EIS300 на основе потенциостата Gamry G300, а потенциодинамические спектры импеданса — на разработанном авторами спектрометре PDEIS со встроенным анализатором частотных характеристик [26—28]. Метод ПДЭИС (потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия) позволил охарактеризовать одновременно отклики на постоянном и переменном токе, причем для составляющей отклика на переменном токе получены и проанализированы зависимости одновременно от частоты тока и потенциала электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамическая кривая для Se-электрода в темноте в сульфатном кислом электролите представлена на рис. 1 (кривая 1). Селеновый электрод является идеально поляризуемым в широком интервале потенциалов от +0,8 до -0,6 В. Катодный ток при  $E < -0,6$  В связан с протеканием двух параллельных реакций: образованием молекулярного водорода и восстановлением селена до селеноводорода [24, 25, 29]. При  $E > +0,8$  В происходит анодное растворение селена [25, 29]. Таким образом, указанный интервал потенциалов идеальной поляризуемости электрода соответствует одновременно области коррозионной устойчивости селена в данном электролите.

Ранее нами было показано, что потенциал плоских зон поликристаллического *p*-Se в кислых водных электролитах составляет  $E_{fb} = +0,38$  В [25]. Фотоэлектрохимическое поведение халькогена отвечает классическому поведению полупроводников с дырочным типом проводимости — облучение светом из области собственного поглощения приводит к генерации катодного фототока, регистрируемого при  $E < E_{fb}$  (рис. 1, кривая 2). Этот фототок связан с разделением фотозарядов электрическим полем в области пространственного заряда (ОПЗ) и участием фотоэлектронов зоны проводимости в восстановительном процессе (фотовосстановление катионов гидроксония и селена).

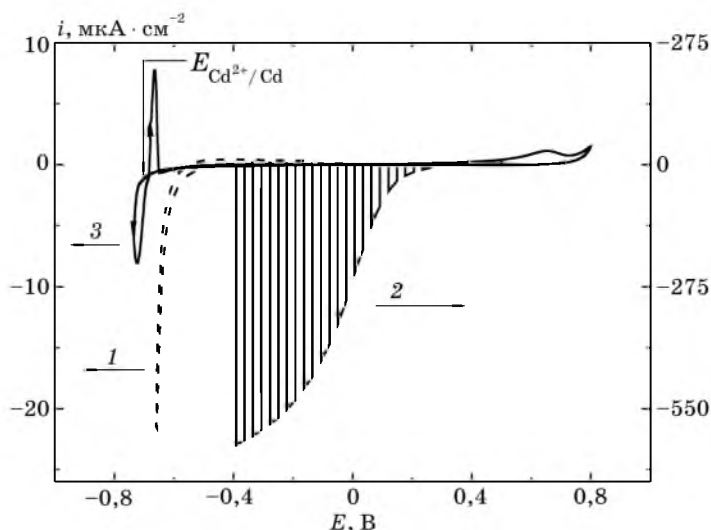


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые для Se-электрода в растворах:  
1, 2 — 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
3 — 0,05 М  $\text{CdSO}_4$  + 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
Кривые 1, 3 записаны в темноте, а кривая 2 — при прерывистом освещении электрода белым светом

Добавление в фоновый электролит катионов  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к резкому подавлению темного катодного тока при  $E < -0,6$  В (рис. 1, кривые 1, 3), т. е. происходит ингибирование реакций выделения водорода и образования  $\text{H}_2\text{Se}$ . Процесс осаждения фазы металла происходит при несколько более отрицательных потенциалах:  $E < -0,7$  В. По-видимому, катионы кадмия адсорбируются на активных центрах поверхности селена, повышая перенапряжение процессов образования газовой фазы. Известно, что кадмий относится к группе металлов с высоким перенапряжением выделения водорода [30].

Анализ циклических вольтамперограмм показывает, что на поверхности *p*-Se при  $E > E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$  образование атомных слоев кадмия (UPD) не происходит. Причина этого явления, по-видимому, связана с полупроводниковыми свойствами *p*-Se — образованием ОПЗ на границе с электролитом. В то же время процесс формирования 3D зародышей Cd происходит при незначительном перенапряжении (десятки милливольт). Образующиеся зародыши металла эффективно окисляются в анодном скане потенциала — об этом свидетельствует резкий пик анодного тока вблизи  $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$  (рис. 1, кривая 3). Выход по току в темновой реакции  $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}^0$  близок к 100 %, о чем свидетельствует практически полное совпадение зарядов в катодном и анодном цикле. Эффективный обмен зарядами между частицами Cd и объемом Se указывает на то, что на твердотельной гетерогранице энергетический барьер для электронов либо отсутствует, либо не препятствует их туннелированию. Поскольку осаждение металла происходит при потенциалах, значительно отрицательнее потенциала плоских зон селена (на 1,1 В), то в условиях такой значительной катодной поляризации и локализации скачка потенциала в ОПЗ в селене воз-



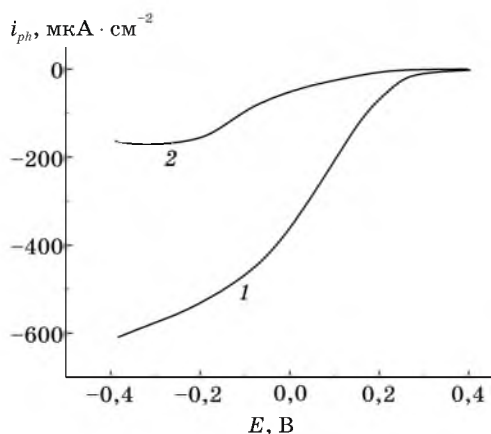


Рис. 2. Потенциодинамические кривые катодного фототока Se-электрода в растворах, содержащих и не содержащих  $\text{Cd}^{2+}$ :  
1 —  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  
2 —  $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

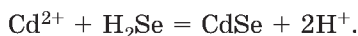
можно инверсия проводимости. Это позволяет электронам валентной зоны акцептироваться адсорбированными катионами кадмия. Не исключено также, что формирующиеся частицы металла приводят к перераспределению потенциала на твердотельной гетерогранице (селен/Cd) и в слое Гельмгольца.

Введение в раствор катионов кадмия приводит к резкому уменьшению катодного фототока, по сравнению с фоновым электролитом (рис. 2). Катодный фототок, а также величина импеданса Se-электрода в присутствии катионов  $\text{Cd}^{2+}$  сильно нестационарны (рис. 3). Нестационарность катодного фотопроцесса связана с поверхностно-лимитированным фотоиндуцированным формированием атомного слоя кадмия на поверхности селена.

Формирование атомного слоя кадмия регистрируется в виде пика  $A_1$  при потенциале 350 мВ на вольтамперограммах, полученных при анодном сканировании потенциала (рис. 4). Положение этого пика на шкале потенциала и его величина не зависят от освещения электрода, поскольку окисление происходит в условиях плоских зон селена. Максимальный заряд, соответствующий пику  $A_1$  не превышает  $360 \text{ мкКл/см}^2$ , что соответствует формированию атомного слоя кадмия.

Атомный слой Cd, сформированный при фотоэлектрохимическом осаждении металла, характеризуется довольно высокой химической устойчивостью. Об этом свидетельствуют следующие данные. При выключении электродной поляризации и длительном выдерживании (в течение суток) электрода с атомным слоем кадмия в условиях разомкнутой цепи величина анодного заряда, соответствующего пику  $A_1$ , уменьшается лишь на 10 % (рис. 4, а, кривая 4). Следует также отметить некоторое смещение максимума в сторону больших значений потенциала, свидетельствующее об усилении взаимодействия атомного слоя с полупроводниковой подложкой.

При увеличении времени катодного фотовосстановления ионов кадмия и уменьшении потенциала электрода наряду с пиком  $A_1$  на анодной вольтамперограмме регистрируется пик  $A_2$ . Потенциал пика  $A_2$  превышает на 200 мВ потенциал пика  $A_1$ . Катодный процесс, порождающий второй анодный пик не имеет характера поверхностно-лимитированной реакции. Ранее [29] нами было показано, что на поверхности селена в кислых водных растворах происходит фотоэлектрохимическое образование селеноводорода (за счет фотокоррозии селена), который взаимодействует с катионами кадмия с образованием частиц CdSe:



Именно эти частицы, осажденные на поверхность селена, окисляются при анодном скане потенциала (пик  $A_2$ ). Величина заряда, соответствующего

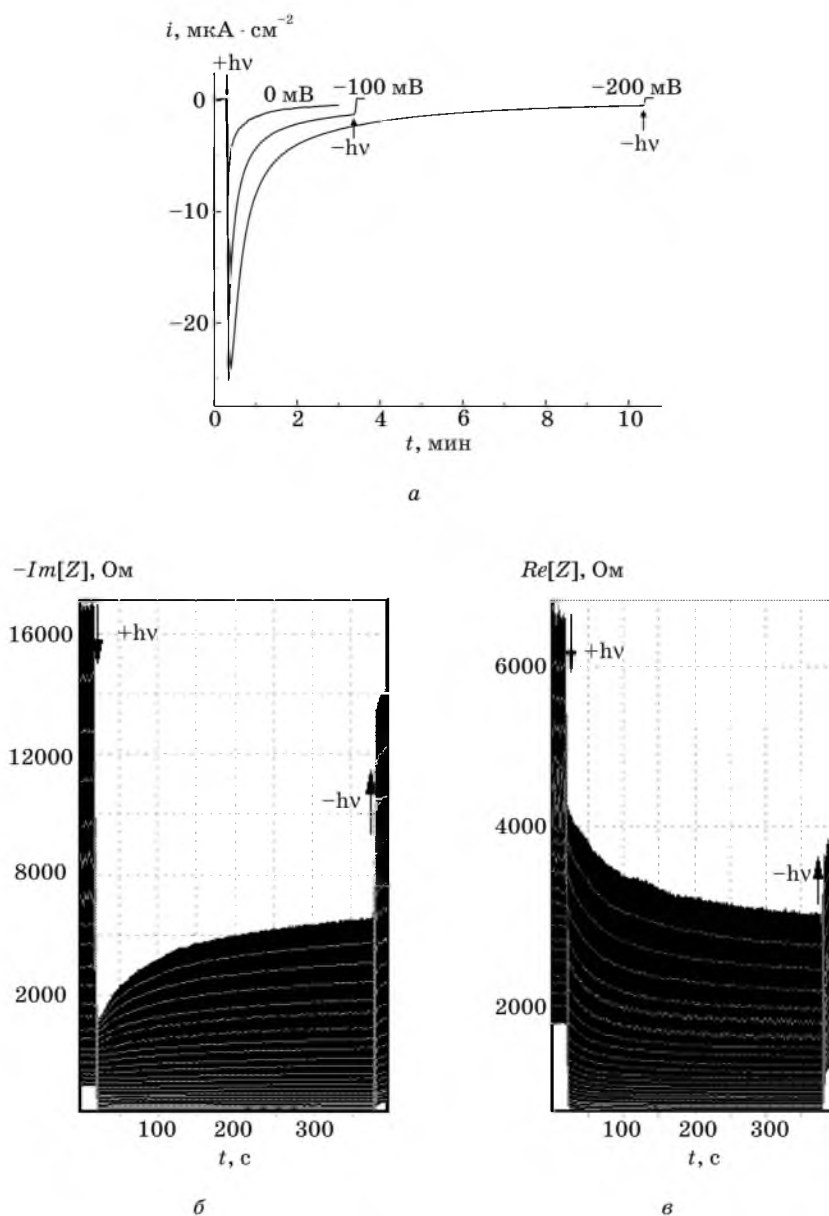


Рис. 3. Изменение тока при включении и выключении освещения на Se электроде в растворе  $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при разных значениях потенциала в области фотостимулируемого осаждения атомного слоя Cd (а) и кинетика изменения мнимого  $Im[Z]$  (б) и действительного  $Re[Z]$  (в) импеданса, измеренного на разных частотах, без освещения и при освещении. Каждая светлая линия на темном фоне соответствует импедансу на определенной частоте (б, в); частоты увеличиваются от 19 Гц до 702 Гц (сверху вниз)

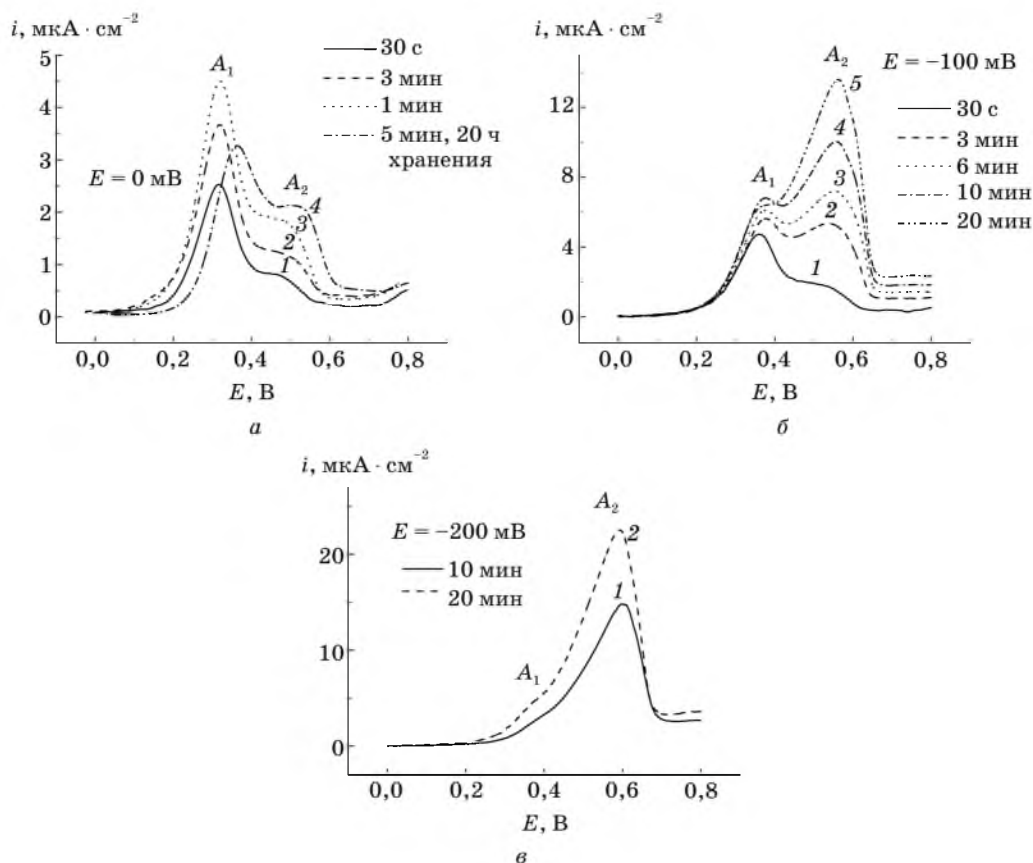


Рис. 4. Анодные потенциодинамические вольтамперограммы продуктов, полученных на Se-электроде в растворе  $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при облучении в течение разного времени при потенциалах, мВ: а — 0; б — -100; в — -200.  $dE/dt = 1,6 \text{ мВ/с}$

пику  $A_2$ , продолжает увеличиваться после достижения максимального заряда в пику  $A_1$  (рис. 4, б). Увеличению пика  $A_2$  способствует уменьшение потенциала катодного фотопроцесса в области потенциалов, меньших 0 В и больших  $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ . Например, для времени фотоосаждения 10 мин высота пика  $A_2$  равна 1,2 мкА при  $E = 0 \text{ В}$ , 5,2 мкА при  $E = -0,1 \text{ В}$ , 7,8 мкА при  $E = -0,2 \text{ В}$  (рис. 4, а, б, в). При потенциале электрода  $-0,2 \text{ В}$  пик  $A_2$  в ходе фотостимулируемого процесса поглощает ограниченный по величине тока пик  $A_1$  (рис. 4, в).

Разный характер анодных реакций, соответствующих пикам  $A_1$  и  $A_2$ , проявляется и в потенциодинамических спектрах электрохимического импеданса (рис. 5). Пикам  $A_2$  на вольтамперограмме соответствует глубокий минимум на зависимости мнимой части импеданса  $Im[Z]$  от потенциала, а зависимость  $Re[Z] = f(E)$  демонстрирует еще большую специфичность в области пика  $A_2$  — самому пику соответствует небольшой минимум на низких частотах, а за минимумом следует острый пик. Данный эффект проявляется лишь на частотах

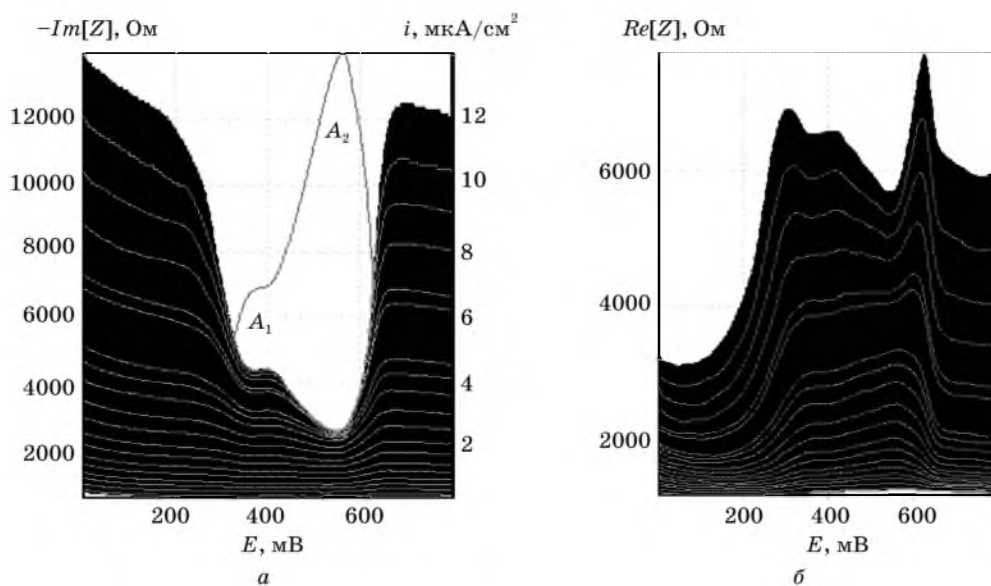


Рис. 5. Спектры ПДЭИС продуктов, полученных на Se-электроде в растворе  $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при облучении в течение 20 мин при потенциале  $-100 \text{ мВ}$ :

*a* — мнимый импеданс  $Im[Z]$  и вольтамперограмма; *б* — действительный импеданс  $Re[Z]$ . Каждая линия в спектре соответствует импедансу на определенной частоте в интервале от  $19 \text{ Гц}$  до  $702 \text{ Гц}$  (частоты увеличиваются сверху вниз)

ниже пороговой частоты, природа которой предположительно определяется соотношением расстояния между окисляемыми частицами и глубиной проникновения диффузионного фронта в объем раствора за период колебания зондирующего напряжения. Диффузионные волны, распространяемые от соседних частиц CdSe на высоких частотах, проникают неглубоко в раствор и не взаимодействуют друг с другом, а на низких частотах они проникают глубже и взаимодействуют, вызывая резкое увеличение величины действительной части импеданса в области потенциалов, соответствующей диффузионному режиму анодной реакции (область за пиком анодного тока). Это связано с тем, что для импеданса пространственно ограниченной диффузии характерно сильное преобладание действительной части над мнимой (см. статью Чулкина и Рагойши в данном сборнике). Поэтому при переходе диффузии из пространственно неограниченного режима в режим, характеризующийся пространственными ограничениями, обусловленными взаимодействием диффузионных волн, резко увеличивается действительная часть импеданса. Отсутствие аналогичного острого пика на зависимости  $Re[Z]$  от  $E$  в области пика тока  $A_1$  очевидно связано с тем, что анодное окисление адатомного слоя генерирует более однородную диффузионную волну, фронт которой в идеальном случае должен быть параллелен поверхности электрода. Отметим, что поверхность электрода не идеально плоская, и некоторое взаимодействие диффузионных волн, распространяемых под разными углами к поверхности, имеет место и в этом случае. Видимо, поэтому рассмотренный выше эффект, наблюдаемый на графике зависимости

$Re[Z] = f(E)$  в области пика тока  $A_2$ , в сильно уменьшенном виде проявляется и в области пика  $A_1$ . Частотно-зависимый характер потенциодинамических кривых импеданса, таким образом, открывает путь для характеристики топологии поверхности электрода и пространственного распределения на нем электроактивного компонента.

## ВЫВОДЫ

1. Для поликристаллического  $p$ -Se характерно запираание катодного тока при потенциалах, отрицательнее потенциала плоских зон  $E_{fb} = +0,38$  В. Тем не менее катодное осаждение кадмия протекает с небольшим перенапряжением (десятки милливольт) при  $E < E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$  и связано с эффективным туннелированием электронов из валентной зоны на энергетические уровни, образуемые катионами  $\text{Cd}^{2+}$ . Формируемая в катодной реакции фаза кадмия окисляется также с небольшим перенапряжением. Дофазовое осаждение кадмия в темновых условиях не происходит, несмотря на склонность кадмия к формированию адатомных слоев на селене.

2. Установлено, что катодное осаждение кадмия на селен в виде атомного слоя происходит при освещении электрода при потенциалах, превышающих равновесный потенциал системы  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  на 700 мВ. Этот процесс характеризуется сильно затухающей скоростью катодной реакции при постоянном потенциале электрода.

3. Параллельно с поверхностно-лимитированным катодным осаждением атомного слоя кадмия происходит фотовосстановление селена до  $\text{H}_2\text{Se}$  и связывание образующихся молекул  $\text{H}_2\text{Se}$  катионами  $\text{Cd}^{2+}$ , приводящее к осаждению частиц  $\text{CdSe}$  на поверхность селена.

4. На основе анализа циклических вольтамперограмм и спектров ПДЭС установлены интервалы потенциалов анодного окисления фазы кадмия, адатомного слоя кадмия и частиц  $\text{CdSe}$ , что представляет интерес для обоснования методик электросинтеза полупроводникового селенида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kazacos M. S., Miller B. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127, № 11. P. 2378—2381.
2. Boudreau R. A., Rauh R. D. // Solar Energy Materials. 1982. Vol. 7, № 3. P. 385—391.
3. Houston G. L., Mc Cann J. F., Heuermann D. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 129, № 1. P. 37—47.
4. Kazacos M. S. // J. Electroanal. Chem. 1983. Vol. 148, № 2. P. 233—239.
5. Cocivera M., Darkowski A., Love B. // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 131, № 11. P. 2514—2517.
6. Tomkiewicz M., Ling P., William S. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 129, № 1. P. 37—47.
7. Singh K., Upadhyay D. N. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. Vol. 5, № 5. P. 531—532.
8. Bhardwaj R. C., Jadhav C. M., Khan M. M. T. // Solar cells. 1985. Vol. 13, № 3. P. 293—300.
9. Kressin A. N., Doan V. V., Klein J. D. et. al. // Chem. Mater. 1991. Vol. 3, № 8. P. 1015—1020.
10. Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 204, № 1. P. 139—149.
11. Myung N., De Tacconi N. R., Rajeshwar K. // Electrochemistry Communications. 1999. Vol. 1, № 1. P. 42—45.
12. Wei C., Rajeshwar K. // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139, № 4. P. L40—L41.
13. Wei C., Bosc C. S. C., Rajeshwar K. // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 327, № 1—2. P. 331—336.

14. *Lincot D.* // Thin Solid Films. 2005. Vol. 487, № 1—2. P. 40—48.
15. *Loglio F., Innocenti M., D'Acapito F.* et. al. // J. Electroanal. Chem., 2005. Vol. 575, № 1. P. 161—167.
16. *Foresti M. L., Milani S., Loglio F.* et. al. // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 15. P. 6900—6907.
17. *Loglio F., Innocenti M., Pezzatini G.* et. al. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 562. P. 117—125.
18. *Mathe M. K., Cox S. M., Flowers B. H.* et. al. // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 271, № 1. P. 55—64.
19. *Zou S., Weaver M. J.* // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 312, № 2—4. P. 101—107.
20. *Colletti L. P., Flowers B. H., Stickney J. L.* // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145, № 5. P. 1442—1449.
21. *Lister T. E., Stickney J. L., Pnes D. E., Whitten J.* // Applied surface science. 1996. Vol. 107, № 1—4. P. 153—160.
22. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 311.
23. Физические величины. Справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. С. 456.
24. *Gissler W.* // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127, № 8. P. 1713—1716.
25. *Streltsov E. A., Poznyak S. K., Osipovich N. P.* // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 518, № 2. P. 103—114.
26. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Solid State Phenom. 2003. Vol. 90—91. P. 103—108.
27. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A.* // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 565. P. 227—234.
28. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P.* et al. // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, № 11. P. 3879—3888.
29. *Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A.* // Electrochemistry Communications. 2004. Vol. 6, № 10. P. 1051—1056.
30. *Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.* Теоретическая электрохимия. 1981. С. 311.

УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ,  
А. Ф. СЕЛЕВИЧ

## МОДУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФОСФАТА МОЛИБДЕНА(III)

Большинство полифосфатов трехвалентных металлов  $M(PO_3)_3$  кристаллизуются в моноклинной сингонии и относятся к кристаллической модификации *C* [1]. Первое структурное исследование полифосфатов  $M(PO_3)_3$ —*C* выполнено для  $Al(PO_3)_3$  [2], после которого появились структурные работы и для других металлов ( $M = V, Fe, Cr, Ga$  и др.). Несмотря на различное представление кристаллографических данных, структура большинства соединений может быть описана в пр. гр. *Cc*, с утроенной ячейкой вдоль оси *b* и моноклинным углом  $\beta \sim 127^\circ$  (утроенная сверхструктура). Однако структурные данные некоторых полифосфатов не могут быть сведены к такому представлению. Это касается, например,  $Yb(PO_3)_3$ , структура которого описана в центросимметричной пространственной группе  $P2_1/c$  [3], а также  $Ru(PO_3)_3$  [4] и  $Er(PO_3)_3$  [5], соответственно с 8- и 11-кратными ячейками вдоль оси *b*.

Длительное время вопрос о причине подобных различий оставался неясным. В значительной мере он прояснился после опубликования работ [6, 7], в которых изучена структура полифосфатов лантанидов, иттрия и скандия. В этих работах показано, что при комнатной температуре некоторые из этих соединений имеют несоразмерно модулированные структуры<sup>1</sup>, тесно связанные с упомянутой выше утроенной сверхструктурой, но описываемые в (3+1)-мерном суперпространстве. Принимая во внимание эти результаты, можно предположить, что различие кристаллографических характеристик  $M(PO_3)_3-C$  может быть обусловлено неадекватной интерпретацией дифракционных данных несоразмерно модулированных структур в трехмерном пространстве. Поэтому структура этих соединений требует более детального и углубленного исследования, что явилось мотивацией настоящего исследования.

Данная работа посвящена одному из представителей полифосфатов типа  $C$  — полифосфату молибдена(III). В работе [9] структура  $Mo(PO_3)_3$  описана в моноклинной пространственной группе  $Ia$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 10,819(1)$ ,  $b = 19,515(3)$ ,  $c = 9,609(1)$  Å,  $\beta = 97,74(1)^\circ$ , соответствующими утроенной сверхструктуре. Целью настоящей работы являлось изучение характера позиционной модуляции в кристаллической структуре  $Mo(PO_3)_3$  с использованием описания кристаллической структуры в (3+1)-мерном суперпространстве.

Для (3+1)-мерных модулированных структур  $M(PO_3)_3-C$  дифракционная картина кристаллов может быть индцирована четырьмя целочисленными величинами  $h, k, l, m$ :

$$H = ha^* + kb^* + lc^* + mq,$$

где  $a^*, b^*, c^*$  — векторы обратной решетки базовой структуры,  $q = \beta b^*$  представляет собой волновой вектор искажения вдоль оси  $b^*$ . Если  $\beta$  — рациональное число, то структура модулирована соразмерно и может быть адекватно представлена в виде сверхструктуры. Так, значение  $\beta = 1/3$  соответствует утроенной сверхструктуре. Но если  $\beta$  является иррациональным числом, кристаллическая структура модулирована несоразмерно и не может быть представлена никакой сверхструктурой. Таким образом, характер позиционной модуляции определяется величиной  $\beta$ .

Решение задачи, поставленной в настоящей работе, выполнено полнопрофильным анализом [10] поликристаллического образца  $Mo(PO_3)_3$ .

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

**Синтез  $Mo(PO_3)_3$ .** Синтез соединения осуществляли по следующей методике. Аналитически чистые полифосфат аммония  $NH_4PO_3$  и гидратированный оксид молибдена  $MoO_3 \cdot nH_2O$  в мольном соотношении  $NH_4PO_3 : MoO_3 \cdot nH_2O = 1 : 7$  помещали в керамический тигель и выдерживали при температуре  $400^\circ C$  в течение нескольких часов до прекращения интенсивного выделения газа. Затем температуру повышали до  $550^\circ C$ , и полученный расплав выдерживали в течение 5—7 су-

<sup>1</sup> Если трансляционная симметрия кристалла нарушена волнами смещения или волнами плотности с некоторым вектором, структура кристалла относится к классу модулированных структур. Введение в структурный анализ модулированных структур доступно изложено в работе [8].

ток до наступления массовой кристаллизации вещества желтого цвета, с кристаллами в виде удлинённых скошенных призм. Продукт отмывали от маточного расплава водой и сушили на воздухе. Идентификацию вещества выполняли с помощью бумажной хроматографии, химического и рентгенофазового анализа.

**Получение экспериментальных данных.** Рентгенограмму поликристаллического образца  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  регистрировали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena), с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Дифракционные данные получены при следующих условиях эксперимента: приемная щель 0,22 мм, щель Соллера на первичном пучке, ток и напряжение на трубке 30 мА и 40 кВ соответственно. Регистрацию осуществляли в пошаговом режиме с  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , при времени счета в точке 30 с.

**РСА модулированной структуры  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ .** Структурные характеристики модулированного  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  получены полнопрофильным уточнением в (3+1)-мерном суперпространстве с использованием программы JANA2006 [11]. Для описания профиля рефлексов использована функция Pseudo-Voigt. Фон аппроксимирован 18 термами полинома Лежандра. Учет преимущественной ориентации осуществлен с использованием функции Марша—Долласа [12, 13] для кристаллографического направления [010] пластинчатых кристаллов.

Значения параметров базовой ячейки  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  ( $a = 13,477$ ,  $b = 6,507$ ,  $c = 9,607$  Å,  $\beta = 127,3^\circ$ , пр. гр. *Cc*) получены с помощью программы TREOR90 [14]. Они хорошо согласуются с данными работы [9], представленными в пр. гр. *Cc* ( $a = 13,468$ ,  $b = 6,505$ ,  $c = 9,609$  Å,  $\beta = 127,3^\circ$ ). Анализ индексов главных рефлексов и сателлитов показал, что они удовлетворяют следующим соотношениям:  $hklm$ ,  $h + k + m = 2n$ ;  $h0l0$ ,  $l = 2n$ , где  $m$  — индекс по четвертому направлению в (3+1)-мерном пространстве. Эти соотношения соответствуют центрировке  $(1/2, 1/2, 0, 1/2)$  и суперпространственной группе  $Xc(0\beta 0)0$ . Стартовое значение  $\beta$  было принято равным 0,3333, что соответствует соразмерно модулированной структуре.

Начальные значения координат атомов базовой ячейки оценены из данных работы [9] для утроенной сверхструктуры  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ . Позиционные модуляционные функции атомов аппроксимированы гармониками первого порядка. Стартовые значения параметров позиционных модуляций были приняты равными 0,0001. Уточняемыми структурными параметрами были параметры базовой ячейки, координаты атомов базовой ячейки, величина  $\beta$  вектора модуляции  $\mathbf{q}$  и параметры модуляционных функций атомов. Уточнение структуры проводили в условиях введения «мягких ограничений» на длины связей P—O, определенных по результатам статистического анализа структуры конденсированных фосфатов [1].

В таблице приведены основные параметры уточнения модулированной структуры  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из значений факторов рассогласования (таблица), в результате полнопрофильного анализа достигнуто хорошее согласование экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности в целом, а также экспериментальных и рассчитанных интегральных интенсивностей как для главных рефлексов, так и сателлитов.



**Основные характеристики уточнения модулированной структуры  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$** 

Характеристика	Значение
Суперпространственная группа	$\text{Xc}(0\beta 0)0$ , X: (1/2, S, 0, 1/2)
Вектор модуляции $\mathbf{q}$	(0, 0,34742(15), 0)
Параметры базовой ячейки:	
$a$ , Å	13,47300(18)
$b$ , Å	6,50710(7)
$c$ , Å	9,60327(13)
$\beta$ , град	127,3342(6)
$Z$	4
$\lambda$ , Å	1,5418
$2\theta_{\min}$ , град	6,0
$2\theta_{\max}$ , град	130,0
$\Delta 2\theta$ , град	0,02
Количество точек	6201
Количество параметров	146
$R_p$	0,031
$R_{wp}$	0,039
$R_{\text{exp}}$	0,024
$GOOF$	1,67
Критерий для наблюдаемых рефлексов	$I > 3\sigma(I)$
Основные рефлексы + сателлиты:	
количество рефлексов	1724
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,039; 0,040
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,043; 0,044
Основные рефлексы:	
количество рефлексов	574
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,035; 0,035
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,039; 0,039
Сателлиты 1-го порядка:	
количество сателлитов	1150
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,044; 0,046
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,046; 0,047

Примечание:  $R_p, R_{wp}, R_{\text{exp}}$  — профильные факторы рассогласования экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности рассеяния;  $R_{\text{obs}}, R_{\text{all}}, wR_{\text{obs}}, wR_{\text{all}}$  — факторы рассогласования экспериментальных и рассчитанных интегральных интенсивностей рефлексов.

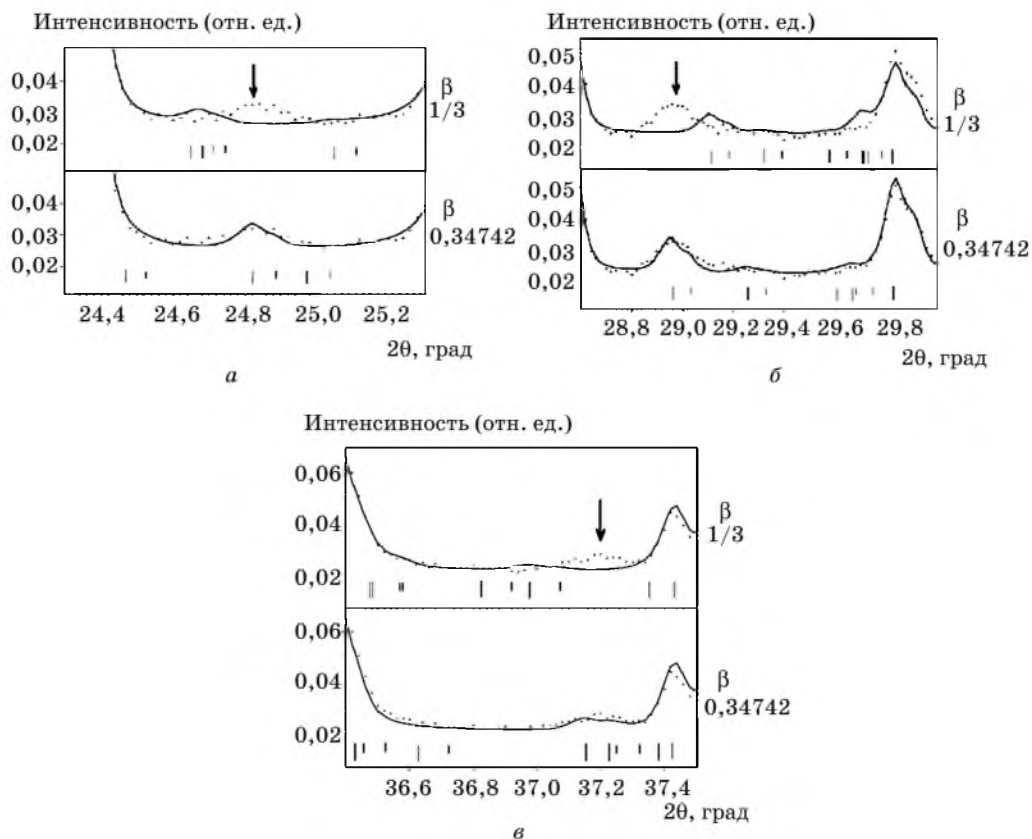
Уточнение параметра  $\beta$  вектора позиционной модуляции  $\mathbf{q}$  привело к значению 0,34742(15), которое является иррациональным числом и соответствует несоразмерно модулированной структуре. На рисунке для некоторых областей

углов рассеяния приведены экспериментальная кривая интенсивности рассеяния и соответствующие кривые, рассчитанные для соразмерно и несоразмерно модулированных структур ( $\beta = 1/3$  и  $\beta = 0,34742$  соответственно). Как видно, модель соразмерно модулированной структуры не позволяет достичь удовлетворительного согласования рассчитанных и экспериментальных кривых интенсивности. В областях наибольшего рассогласования, указанных на рисунках стрелкой, для экспериментально наблюдаемых рефлексов-сателлитов нет соответствующих аналогов на модельной кривой. Хотя различие в величине  $\beta$  для соразмерно и несоразмерно модулированных структур невелико, однако оно существенно выходит за пределы  $3\sigma$ , составляя  $\approx 94\sigma$ , где  $\sigma$  — стандартное отклонение в рамках метода наименьших квадратов. Этот факт позволяет сделать однозначный вывод, что структура  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  является несоразмерно модулированной.

Сравним полученную нами несоразмерно модулированную кристаллическую структуру  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  с данными работы [9] для утроенной сверхструктуры, представляющей собой трехмерный эквивалент соразмерно модулированной структуры. Как показал детальный анализ положения соответствующих атомов, сверхструктура весьма близка к несоразмерно модулированной структуре. Это свидетельствует о том, что параметры гармонических модуляционных функций атомов, установленные в результате полнопрофильного анализа, являются адекватными, так как именно они наряду с волновым вектором и параметрами базовой структуры определяют положение атомов в структуре. Это важный момент исследования, так как полнопрофильное уточнение включало 146 параметров, что достаточно много и требует повышенного внимания к надежности получаемых структурных данных. Утроенная сверхструктура, несмотря на близость к несоразмерно модулированной структуре, все же является приближением, так как в точности не соответствует реальному периоду модуляции вдоль оси  $b$ .

Интересно сопоставить полученные нами данные по структуре  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  с результатами исследования полифосфатов редкоземельных элементов, а также иттрия и скандия в работах [6, 7]. При комнатной температуре полифосфаты ряда  $Ln = \text{Tb}—\text{Yb}$  и иттрия являются несоразмерно модулированными фазами, как и полифосфат молибдена. Однако они кристаллизуются в суперпространственной группе  $Cc(0\beta 0)0$ , в то время как полифосфат молибдена — в суперпространственной группе  $Xc(0\beta 0)0$ , характеризующейся наличием дополнительной центрировки по четвертому направлению в суперпространстве, т. е. центрирующего вектора  $(1/2, 1/2, 0, 1/2)$ . Структура полифосфатов лютеция [6] и скандия [7] интерпретирована в терминах утроенной сверхструктуры, соответствующей соразмерно модулированной структуре в  $(3+1)$ -мерном суперпространстве.

Проведенное исследование показало, что опубликованные ранее [9] структурные характеристики  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ , полученные интерпретацией дифракционных данных в трехмерном пространстве, являются приближенными, так как структура соединения адекватно может быть описана только в  $(3+1)$ -мерном пространстве. Этот результат, а также результаты работ [6, 7] дают основания полагать, что позиционная модуляция является общим свойством структуры полифосфатов  $M(\text{PO}_3)_3—C$ . В связи с этим представляется целесообразным



Сопоставление экспериментальной дифракционной кривой (точки) с рассчитанными кривыми (линии) для модуляционных векторов с  $\beta = 1/3$  и  $\beta = 0,34742$ :  
 а — для области  $2\theta = 24,4-25,2^\circ$ ; б —  $2\theta = 28,8-29,8^\circ$ ; в —  $2\theta = 36,6-37,4^\circ$   
 (вертикальные штрихи показывают положения рефлексов)

проведение структурных исследований в (3+1)-мерном суперпространстве и для других полифосфатов  $M(PO_3)_3-C$ , изученных ранее и еще неизученных. Такие исследования важны для установления закономерностей позиционной модуляции в этом классе соединений, а также природы этого явления.

## ВЫВОДЫ

1. С использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии проведено рентгеноструктурное исследование модулированной кристаллической структуры полифосфата молибдена  $Mo(PO_3)_3-C$  в (3+1)-мерном суперпространстве.

2. Установлена суперпространственная группа, определены компоненты вектора позиционной модуляции и параметры гармонических модуляционных функций, определяющие кристаллическую структуру соединения.

3. Показано, что  $Mo(PO_3)_3-C$  имеет несоразмерно модулированную кристаллическую структуру, с иррациональным компонентом вектора позицион-

ной модуляции  $q = 0,34742(15)b^*$ . Полученные результаты уточнили литературные данные по структуре соединения, полученные в трехмерном пространстве.

4. Проведенное исследование показало, что полнопрофильный анализ является удобным инструментом для исследования модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов, несмотря на значительное количество уточняемых параметров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London: Plenum Press. 1995. 408 p.
2. *Van der Meer H.* // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. P. 2423—2426.
3. *Hong H. Y. P.* // Acta Cryst. 1974. Vol. 30. P. 1857—1861.
4. *Imoto H., Fukuoka H., Tsunesaw S.* et al. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4172—4181.
5. *Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н., Илюхин А. Б.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 229—232
6. *Höppe H. A., Sedlmaier S. J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 3467—3474.
7. *Höppe H. A.* // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1786—1791.
8. *Smaalen van S.* Incommensurate Crystallography. New York: Oxford University Press Inc. 2007. 270 p.
9. *Watson I. M., Borel M. M., Chardon J., Leclaire A.* // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. P. 253—256.
10. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* JANA2006. Institute of Physics of the Czech Republic, Praha (<http://www.xray.fzu.cz/jana/jana.html>).
12. *March A.* // Z. Kristallogr. 1932. Vol. 81. P. 285—297.
13. *Dollase W. A.* // J. Appl. Cryst. 1986. Vol. 19. P. 267—272.
14. *Werner P. E. M.* // J. Appl. Cryst. 1985. Vol. 18. P. 367—370.

УДК [546.185 + 546.226]:543.42-74

И. Е. МАЛАШОНОК

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

При изучении неорганических кристаллогидратов большое внимание уделяется состоянию воды в веществе. Диагностика состояния воды в твердой фазе важна при обсуждении химических реакций с участием кристаллогидратов, в частности процессов их термической дегидратации и регидратации безводных форм.

Методы инфракрасной спектроскопии являются весьма информативными при исследовании состояния воды в кристаллогидратах. Методы спектроскопии дают критерии для выявления прочности связывания молекул воды, установления идентичности молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата.

Цель настоящей работы — анализ инфракрасных спектров большого числа неорганических кристаллогидратов, установление влияния природы аниона и катиона, входящих в состав кристаллогидратов, на характер связи молекул воды.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для регистрации инфракрасных спектров использовали инфракрасный спектрофотометр «Specord-75IR» производства фирмы «Карл Цейсс, Йена». Образцы для записи спектров готовили, используя методику прессования в бромиде калия в качестве матрицы. ИК-спектры записаны в интервале частот 4000—400 см<sup>-1</sup>. Термоаналитические кривые записаны на дериватографе Q-1500D с использованием в качестве образца сравнения прокаленного оксида алюминия; тигли платиновые или керамические; скорость нагревания от 2,5 до 10 град/мин; атмосфера — статическая.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многие соли при синтезе из растворов кристаллизуются в виде гидратов. Как показывает экспериментальный материал, молекулы воды, входящие в состав неорганических кристаллогидратов, не являются нейтральными структурными элементами в решетке гидрата, а участвуют в различных взаимодействиях с катионной и анионной подрешеткой соли. Состояние воды в кристаллогидратах, т. е. способ расположения и характер связи ее молекул с другими элементами кристаллической решетки, в значительной степени определяет ход термической дегидратации этих соединений. Основными видами взаимодействия молекул воды со структурными элементами решетки гидрата являются координация катионом и участие в образовании водородной связи. В этом проявляется характерная особенность, определяющая практически все свойства воды в конденсированном состоянии, заключающаяся в способности ее молекул одновременно быть донором электронов и донором протонов. Водородная связь может быть образована либо с анионом соли, либо с другими молекулами воды. Участие в образовании водородной связи приводит к уменьшению силовой постоянной O—H-связи. В водородной связи OH...O ковалентно связанный атом водорода образует связь с другим атомом O. Водородная связь сильнее вандерваальсова взаимодействия, но слабее ковалентной связи. Водородная связь может быть легко разрушена при повышении температуры.

H<sub>2</sub>O — угловая трехатомная молекула. Три типа колебаний молекулы воды показаны на рис. 1.

Молекула воды обладает дипольным моментом ( $\mu = 1,85$  Д), который изменяется во время симметричного валентного колебания (рис. 1, а). Для несвязанных молекул воды частота такого колебания  $\nu_{sOH}$  3657 см<sup>-1</sup>. Антисимметричное валентное колебание  $\nu_{asOH}$  (рис. 1, б) также ИК-активно, для несвязанных молекул воды частота  $\nu_{asOH} = 3756$  см<sup>-1</sup>. Движение атомов водорода по направлению друг к другу, а затем в обратном направлении (рис. 1, в) приво-



Рис. 1. Валентные и деформационные колебания молекулы воды

дит к симметричному деформационному колебанию типа «ножницы»  $\delta\text{НОН}$ , сопровождающемуся изменением дипольного момента, наблюдается полоса  $1595\text{ см}^{-1}$  для свободной молекулы воды.

При образовании водородной связи функция потенциальной энергии свободных  $\text{ОН}$ -групп видоизменяется, она становится шире, и колебательные уровни становятся ближе, что проявляется в изменении силовых характеристик молекулы воды.

Наиболее характерными проявлениями водородной связи в колебательном спектре воды являются низкочастотный сдвиг, возрастание интенсивности и значительное уширение полосы валентных колебаний  $\text{ОН}$ -групп. Эти изменения в спектре воды служат своеобразным критерием участия ее молекул в образовании водородной связи. Наиболее часто используемой экспериментальной величиной, получаемой из ИК-спектров поглощения, является сдвиг полосы валентных колебаний воды  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ , где  $\nu_0$  — частота валентного колебания воды в отсутствие водородной связи. Низкочастотное смещение полосы  $\nu\text{ОН}$  достаточно хорошо коррелирует с длиной связи  $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ , и на основании этого были предложены многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости, позволяющие приближенно оценить величины  $R(\text{O}-\text{O})$  и  $r(\text{O}-\text{H})$  из спектроскопических данных. Установлена также зависимость между низкочастотным сдвигом полосы  $\nu\text{ОН}$  и энергией водородной связи, дающая возможность охарактеризовать относительную прочность водородной связи [1].

Анализ инфракрасных спектров [2—5] показывает, что энергия водородной связи, образуемой молекулой воды и анионом соли, увеличивается с усилением протонакцепторной способности анионов, образующих кристаллогидраты. Критерием протонакцепторной способности анионов может служить величина константы диссоциации соответствующей кислоты или отрицательный логарифм константы диссоциации  $\text{pK}$ . Сопоставление величин констант диссоциации позволяет сделать вывод об уменьшении протонакцепторной способности в ряду  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ .

Конденсированные фосфаты отличаются большим разнообразием структур. Их можно подразделить на конденсированные фосфаты цепочечного строения (дифосфаты, трифосфаты...) и конденсированные фосфаты циклического строения (циклотрифосфаты, циклотетрафосфаты, циклогексафосфаты...). Согласно значениям констант диссоциации, циклические конденсированные фосфорные кислоты являются более сильными, чем цепочечные. Поэтому фосфатные анионы цепочечного строения обладают большей протонакцепторной способностью, чем циклические фосфатные анионы, что обуславливает их способность образовывать более прочные водородные связи. При этом прочность связи молекул воды в кристаллической решетке уменьшается в ряду  $\text{PO}_4^{3-} > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} > \text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} > \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ .

Так, значения частот валентных колебаний  $\nu\text{ОН}$  для кристаллогидратов конденсированных фосфатов циклического строения в основном проявляются выше  $3200\text{ см}^{-1}$  (табл. 1), что свидетельствует о слабых водородных связях с участием молекул воды.

Для гидратов цепочечных конденсированных фосфатов значения частот полос  $\nu\text{ОН}$  наиболее прочно связанных молекул воды обычно ниже  $3200\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Увеличение протонакцепторной способности анионов способствует образованию более прочных водородных связей.

Таблица 1

Максимумы полос поглощения наиболее низкочастотных полос  $\nu_{\text{OH}}$  в ИК-спектрах кристаллогидратов циклических конденсированных фосфатов,  $\text{см}^{-1}$

3340 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3336 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3471 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3570 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
3410 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3280 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3430 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3250 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3310 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3200 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3250 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ln}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3450 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3260 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\approx 3240 \text{ см}^{-1}$ — $\text{Ln}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3260 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3421 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Максимумы полос поглощения наиболее низкочастотных полос  $\nu_{\text{OH}}$  в ИК-спектрах кристаллогидратов цепочечных конденсированных фосфатов,  $\text{см}^{-1}$

3045 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3005 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3200 $\text{см}^{-1}$ — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3080 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3200 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3200 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3188 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трикл.	3200 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3100 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ орторомб.	3220 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3130 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3065 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3150 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3100 $\text{см}^{-1}$ — $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3110 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3100 $\text{см}^{-1}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3045 $\text{см}^{-1}$ — $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

На рис. 2 показана графическая зависимость наиболее низкочастотной полосы  $\nu_{\text{OH}}$  (приведено усредненное значение) от значения рК соответствующих анионам кислот.

Существующую разбежку значений  $\nu_{\text{OH}}$  для кристаллогидратов с одним и тем же анионом можно объяснить влиянием природы катиона. Воздействие катиона на молекулу воды подобно воздействию аниона, т. е. связь  $\text{O}-\text{H}$  в молекуле воды ослабляется при координации воды катионом, спектроскопическое проявление такого взаимодействия идентично увеличению прочности водородной связи. В аквакомплексах переходных металлов степень влияния катиона на воду зависит от радиуса, электронного строения катиона, его эффективного заряда. Проявляется тенденция к увеличению прочности связывания воды катионом с уменьшением константы диссоциации по последней ступени соответствующего катиону основания. Катионы переходных металлов можно расположить в следующий ряд согласно изменению энергии связи воды в твердых аквакомплексах:

	$\text{Mn}^{2+} <$	$\text{Fe}^{2+} <$	$\text{Co}^{2+} <$	$\text{Ni}^{2+} <$	$\text{Cu}^{2+} >$	$\text{Zn}^{2+}$
рК	3,3	3,89	4,4	4,60	6,47	4,4

Подтверждением такой зависимости являются значения частот колебаний  $\nu_{OH}$  для изоструктурных кристаллогидратов:  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $3130\text{ см}^{-1}$ ) >  $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $3070\text{ см}^{-1}$ ) >  $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $3040\text{ см}^{-1}$ ); значения  $\nu_{OH}$  для моногидратов сульфатов  $MeSO_4 \cdot H_2O$ :  $Mn^{2+}$  ( $3390$ ) >  $Fe^{2+}$  ( $3260$ ) >  $Co^{2+}$  ( $3180$ ) >  $Ni^{2+}$  ( $3060$ ) >  $Zn^{2+}$  ( $3250$ ); рис. 3 [4].

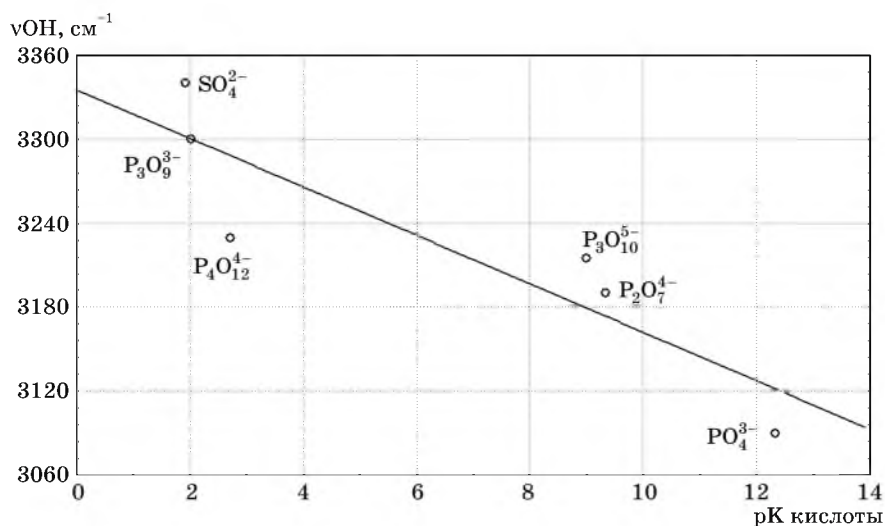


Рис. 2. Зависимость положения низкочастотных полос  $\nu_{OH}$  от значений рК соответствующих кислот

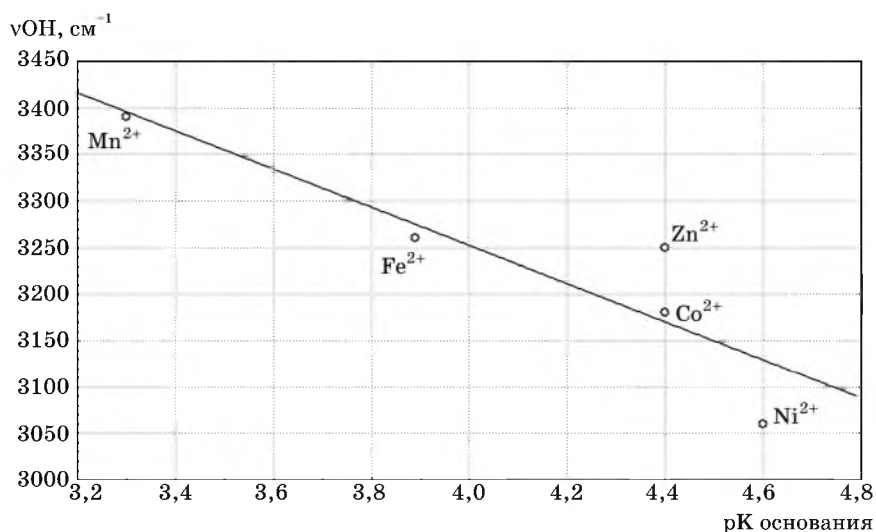


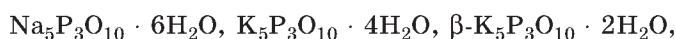
Рис. 3. Зависимость положения низкочастотных полос валентных колебаний воды от рК основания для  $MeSO_4 \cdot H_2O$



Особенности вхождения молекул воды в структуру кристаллогидратов предопределяют механизм их дегидратации. Температурные пределы процесса дегидратации связаны с прочностью связывания молекул воды. Ступенчатая дегидратация чаще всего является следствием неэквивалентности молекул воды в структуре. Размывание температур дегидратации в температурную область наблюдается при обезвоживании гидратов, когда проявляется диссоциация воды.

Слабо связанные молекулы воды удаляются без разрушения структуры вещества. Например, многие безводные циклофосфаты вследствие наличия в кристаллогидратах непрочных водородных связей могут быть получены путем дегидратации кристаллогидратов. Таким способом можно получить  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ .

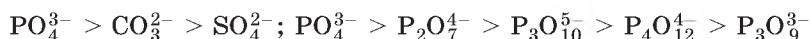
При дегидратации цепочечных



где молекулы воды образуют прочные водородные связи, происходит разрушение структуры аниона.

## ВЫВОДЫ

Анализ инфракрасных спектров неорганических кристаллогидратов, позволил установить влияние природы аниона и катиона на характер связи молекул воды в кристаллогидрате. Показано, что с уменьшением протоноакцепторной способности анионов в рядах



уменьшается прочность связи молекул воды в кристаллической решетке. Результаты исследования влияния катионов на положение полос в инфракрасных спектрах, отвечающих колебаниям молекул воды, показали, что координация воды металлом также приводит к низкочастотному сдвигу  $\nu\text{OH}$ . Величина смещения полос  $\nu\text{OH}$  в сторону низких частот определяется поляризующими свойствами катиона и возрастает с увеличением рК соответствующего основания. Особенности связывания молекул воды в структуре кристаллогидратов предопределяют механизм их дегидратации. Слабо связанные молекулы воды преимущественно удаляются без разрушения структуры вещества, при удалении прочно связанной воды происходит разрушение структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Novak A.* // Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules. Proc. NATO Adv. Study Inst. Athens. 1978, Dordneht. 1979. P. 279—303.
2. *Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д., Малашенок И. Е.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.
3. *Мельникова Р. Я., Печковский В. В., Дзюба Е. Д., Малашенок И. Е.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. М.: Наука, 1985. 240 с.
4. *Воробьев Н. И., Малашенок И. Е., Люцко В. А., Мельникова Р. Я.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты / Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь. 1993. 258 с.
5. *Жарский И. М., Воробьев Н. И., Мельникова Р. Я.* и др. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь. 1996. 372 с.

УДК 521+541.182

Д. И. МЫЧКО, Н. Е. БОБОРИКО,  
Г. Ф. КАРКОЦКИЙ, Ю. Н. ЛЫЧКОВСКИЙ

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ГАЛЛИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические и тонкопленочные газовые сенсоры на основе оксидных структур находят широкое применение в миниатюрных, высокочувствительных, быстродействующих приборах для обеспечения безопасности труда в условиях производств и для мониторинга состояния воздушной среды при решении экологических задач.

Инновационное ООО «ИННОВАТСЕНСОР» с 1998 г. разрабатывает и производит газоаналитическое оборудование, предназначенное для контроля опасных концентраций горючих и токсичных газов на предприятиях концерна «Белнефтехим». Все приборы являются средствами измерения и имеют сертификаты об утверждении типа средств измерения Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации при Совете Министров Республики Беларусь. В этих приборах используются термokatалитические и полупроводниковые сенсоры, разработанные в результате совместных исследований с кафедрой неорганической химии и НИИ ФХП Белорусского государственного университета [1, 2].

Термокatalитические сенсоры позволяют определять концентрацию газа как функцию повышения температуры чувствительного элемента за счет теплоты реакции окисления на его кatalитически активной поверхности; полупроводниковые — концентрацию газа как функцию электропроводности, которая изменяется в процессе адсорбции или реакции газа на поверхности чувствительного элемента.

Одной из проблем в использовании этих сенсоров является их недостаточная избирательность в определении отдельных компонентов в смеси горючих газов.

В плане решения этой проблемы в представленной работе рассмотрена возможность создания селективного к водороду в метано-воздушной среде сенсора, чувствительный элемент которого представляет собой гетерофазный нанокomпозит из диоксида титана, легированного галлием. Такая возможность обусловлена тем, что рецепторная и преобразовательная функции при использовании гетерофазных структур разделены между отдельными фазами [3, 4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Чувствительные элементы газовых сенсоров были изготовлены в одноэлектродном варианте в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение золь TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O на 12-витковую спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 850 °C (рис. 1). Образующееся на спирали платинового терморезистора керамическое покрытие толщиной 30—100 мкм изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к рас-

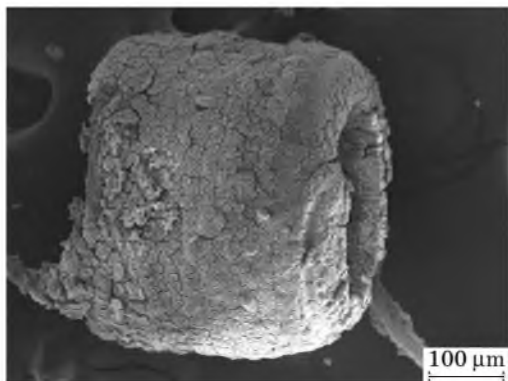


Рис. 1. СЭМ-изображение чувствительного элемента на основе  $\text{TiO}_2$

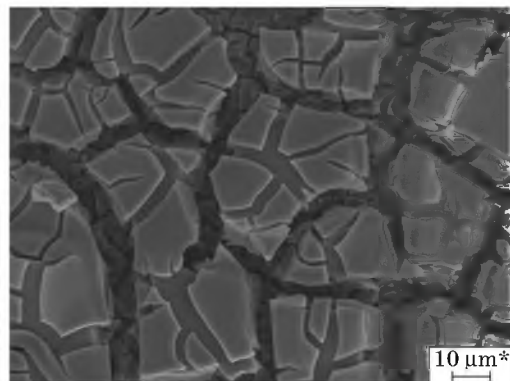


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности чувствительного элемента на основе  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$

слоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно-каталитических процессов (рис. 2).

Золи  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы осаждением аммиаком из растворов соединений титана (тетрахлорида титана в соляной кислоте, тетрабутоксититана, полибутилтитаната), отмыты центрифугированием и стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Галлий-содержащие системы были получены введением в исходные золи на основе  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  расчетного количества октогидрата нитрата галлия, содержание которого варьировалось до 10 мольных процентов по галлию.

Газочувствительные характеристики сенсоров измеряли в стационарном режиме с использованием проточного реактора. В качестве измерительного цикла использовали воздух  $\rightarrow$  (тестируемый газ + воздух)  $\rightarrow$  воздух. Контролировали выходной сигнал сенсора ( $\Delta U$ ), который измеряли либо как падение напряжения на сенсоре при изменении состава атмосферы (для сенсоров, функционирующих в полупроводниковом режиме), либо как увеличение напряжения в газе по сравнению с воздухом (при функционировании в термокаталитическом режиме).

Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в работах [5, 6]. Структурные особенности рассматриваемых систем изучали с использованием стандартных методик: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ТЭМ), микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ [2, 5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных прогревом при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч свежесажженных зольей, показал, что варьированием природы прекурсора и условий осаждения (концентрации прекурсора и значения pH конца осаждения) можно получить золи диоксида титана с различным фазовым состоянием дисперсной фазы — анатазом и рутилом. Из тетрабутоксититана и полибутилтитаната формировались золи, содержащие диоксид титана только

в анатазной модификации. При использовании растворов тетрахлорида титана возможно получение золей  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с проявлением у высушенных образцов структуры как анатаза (далее обозначены как  $\text{TiO}_2$  (anatase)), так и рутила (далее обозначены как  $\text{TiO}_2$  (rutile)).

По данным ПЭМ средний размер частиц в золях  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не превышает 35 нм, в золях, содержащих галлий (10 %), — 18 нм. Таким образом, введение нитрата галлия для получения гетерофазных систем приводит к снижению среднего размера частиц уже на стадии формирования золя.

Прокаливание порошков при 450 °С в течение 2 ч приводит к повышению степени их кристалличности при сохранении исходной модификации диоксида титана. Переход анатаза в рутил для всех образцов наблюдается после их термообработки в течение 2 ч при 850 °С (такие условия прогрева соответствуют условиям технологии формирования чувствительных элементов сенсоров).

По данным рентгенофазового анализа сегрегации фазы оксида галлия в системе  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  во всем диапазоне исследованных концентраций и при изученных условиях термической обработки не наблюдается. В то же время, по данным СЭМ с применением рентгеновского микроскопа, в образцах  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  фиксируется галлий в количестве, соответствующем его содержанию в исходном порошке. Это, вероятно, связано с тем, что фаза галлия распределяется по периферии зерен диоксида титана.

Исследование индивидуальных и смешаннооксидных золей методами дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что постепенное обезвоживание золей начинается при 50 °С и заканчивается термодеструкцией гидратированного оксида титана в интервале 260—265 °С. Экзоэффект при 212 °С, очевидно, связан с разложением нитрата галлия. Пики, отражающие кристаллизацию анатаза и рутила, не проявляются на кривых термического анализа, что, как указывалось ранее [3, 7], по-видимому, связано с постепенным образованием данных фаз в процессе термической обработки.

Исследование газочувствительных свойств полученных материалов показало, что сенсоры на основе индивидуальных и смешаннооксидных систем в метано-воздушной смеси обладают откликом на уровне шумов (для систем  $\text{TiO}_2$ (rutile)) или невысоким выходным сигналом (для  $\text{TiO}_2$ (anatase)— $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) в исследованных условиях (рис. 3). При этом они функционируют в полупроводниковом режиме детектирования газа.

Режим функционирования сенсоров меняется с полупроводникового на термокаталитический при их работе в водородо-воздушной (рис. 4, 5) и метано-водородо-воздушной смесях.

Установлено, что сенсоры на основе гетерофазных газочувствительных материалов  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  при детектировании горючего газа (как водорода, так и метана) характеризуются большими значениями выходных сигналов по сравнению с сенсорами на основе индивидуальных оксидов (рис. 3—6). При этом повышение содержания галлия в гетероструктуре приводит к росту выходного сигнала (рис. 5). Сенсоры на основе индивидуального оксида галлия обладают очень низкой чувствительностью как к метану, так и водороду.

Из рис. 4 видно, что, несмотря на то, что после термообработки газочувствительных элементов при 850 °С происходит необратимый фазовый переход анатаза в рутил, величина выходного сигнала термокаталитических сенсоров,

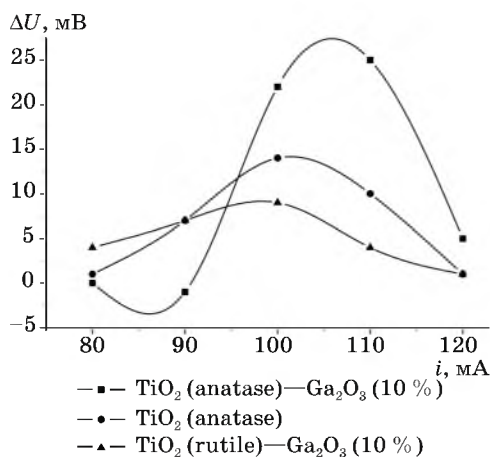


Рис. 3. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-воздушной смеси (2,07 об. %  $\text{CH}_4$ )

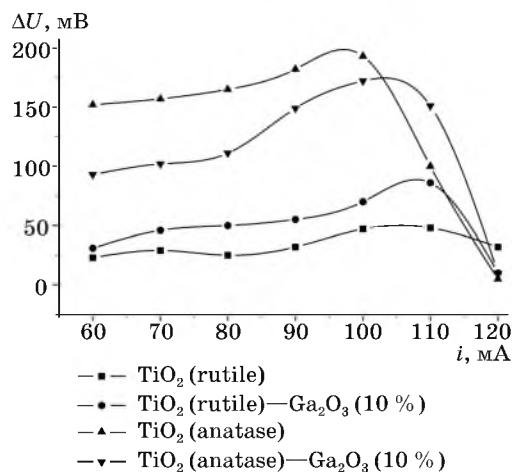


Рис. 4. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об. %  $\text{H}_2$ )

изготовленных из золя  $\text{TiO}_2$  (anatase) больше, чем из аналогичных систем на основе золя  $\text{TiO}_2$  (rutile). При этом характерно, что для сенсоров, сформированных из золя на основе  $\text{TiO}_2$  (anatase), максимумы на вольтамперных кривых (т. е. диапазоны рабочего тока) смещены в стороны меньших значений. Это свидетельствует о том, что процесс каталитического окисления водорода на поверхности этих структур протекает при более низких температурах, т. е. они обладают более высокой активностью.

Повышение каталитической активности поверхности структур, сформированных на основе золь  $\text{TiO}_2$  (anatase), по-видимому, связано с тем, что фаза анатаза является значительно более дефектной, чем термодинамически устойчивая фаза рутила. В свою очередь, это сказывается как на значениях электронной проводимости, так и на количестве центров адсорбции молекул детектируемого газа на поверхности сенсорного материала. Исследование методом ИК-спектроскопии порошков диоксида титана, полученных прокаливанием исходных золь  $\text{TiO}_2$  (anatase) и  $\text{TiO}_2$  (rutile) при  $850^\circ\text{C}$ , указывает на наличие в спектре пропускания образца  $\text{TiO}_2$  (anatase) колебаний, характеризующихся волновым числом  $3433\text{ см}^{-1}$ , которые не наблюдаются в спектре образца из  $\text{TiO}_2$  (rutile). Такому значению волнового числа соответствуют валентные колебания адсорбированной воды, что, очевидно, можно связать с наличием большего числа центров адсорбции на поверхности, сформированной из анатазной модификации золя.

Более высокая активность поверхности смешаннооксидной системы  $\text{TiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$  можно связать с возможным замещением атомами галлия атомов титана в кристаллической решетке, что допускает близость их радиусов при одинаковой координации (радиусы ионов по Полингу при к. ч.  $6 r(\text{Ti}^{4+}) = 0,68\text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,62\text{ \AA}$  [8]). В свою очередь, это способно вызвать образование кислородных вакансий, которые, очевидно, играют определяющую роль в механизме детектирования газа.

Наличие определенных взаимодействий при образовании смешаннооксидной системы фиксируется при исследовании указанных образцов методом ИК-спектроскопии. Введение оксида галлия в оксид титана не приводит к зна-

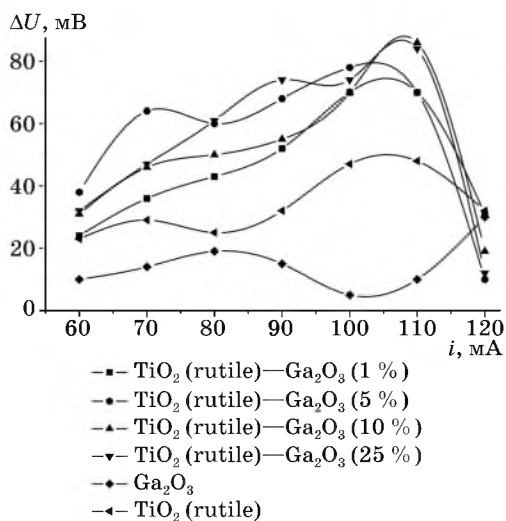


Рис. 5. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об. % H<sub>2</sub>)

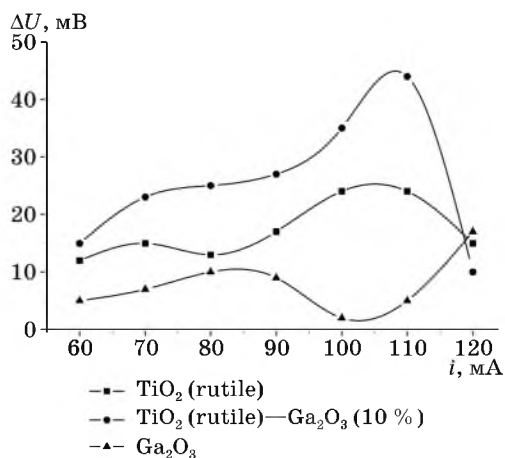


Рис. 6. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-водородо-воздушной смеси (1 об. % CH<sub>4</sub>, 1 об. % H<sub>2</sub>)

чительным изменениям в структуре ИК-спектра, что свидетельствует о том, что диоксид титана остается доминирующей фазой в системе. Однако в присутствии добавок галлия происходит смещение пиков пропускания в область больших значений волнового числа, что может свидетельствовать о структурных изменениях в решетке диоксида титана.

Для того чтобы убедиться в возможности использования структур TiO<sub>2</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для селективного обнаружения водорода, сенсоры были испытаны в метано-водородо-воздушной смеси. Результаты показали, что уменьшение концентрации водорода вдвое приводит к линейному уменьшению в два раза выходного сигнала сенсоров (рис. 3, 6). Это указывает, что системы TiO<sub>2</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действительно обладают селективностью и могут найти практическое применение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что отсутствие отклика на метан у наноконструкций на основе TiO<sub>2</sub> (rutile)—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наличие у них высокой чувствительности к водороду позволяет рассматривать их в качестве перспективных систем для создания селективных газочувствительных сенсоров. Селективность сигнала рассматриваемых сенсоров к H<sub>2</sub> обусловлена различными механизмами детектирования водорода (термокаталитический) и метана (полупроводниковый) на поверхности газочувствительных структур, сформированных из золь на основе диоксида титана.

По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик TiO<sub>2</sub> коррелирует со структурно-химическими изменениями при легировании оксидом галлия — фиксируется снижение среднего размера частиц при формировании гетерофазной системы, наблюдаются сдвиги положения пиков ИК-спектров в менее длинноволновую область при сохранении структуры спектра. Данные изменения, а также результаты

рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в смешаннооксидной системе превалирующей фазой является диоксид титана, однако возможно искажение его кристаллической решетки, тогда как формирование кристаллической фазы оксида галлия не регистрируется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 1998. С. 293.
2. Мычко Д. И., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф., Боборико Н. Е. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С. 72—77.
3. Galatsis K., Li Y. X., Wlodarski W. et al. // Sensors and Actuators. B. 2001. Vol. 77. P. 472—476.
4. Yang H., Zhang D., Wang L. // Sensors and Actuators. B. 2002. Vol. 57. P. 674—677.
5. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. B. 1992. Vol. 7. P. 505—506.
6. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. B. 1993. Vol. 13—14. P. 159—161.
7. Mohammadi M. R., Fray D. J. // Acta Materialia. 2007. Vol. 55. P. 4455—4466.
8. Физические методы исследования неорганических веществ / Т. Г. Баличева и др. Под ред. А. Б. Никольского. М.: Академия, 2006. 448с.

УДК 541.11

М. В. НОВИЦКАЯ, Л. В. МАХНАЧ,  
В. В. ПАНЬКОВ

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Sr—Bi—Ni—O

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие перовскитоподобных висмут-медных высокотемпературных сверхпроводников стимулировало изучение оксидных систем Sr—Bi—Me—O, где в качестве переходного металла Me выступали не только Cu [1—3], но и Co [4], Fe, Cr [5], Mn [6]. Система Sr—Bi—Ni—O к настоящему времени еще не изучена, несмотря на то что в ней следует ожидать получение многокомпонентных оксидов не только со сверхпроводящими свойствами, но и пригодных для применения в оксидных топливных элементах и мембранных устройствах.

Цель данной работы — исследовать возможность получения тройных перовскитоподобных оксидов в системе Sr—Bi—Ni—O.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе базового оксида  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  со структурой перовскита [7] был получен ряд номинальных составов  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $\Delta x = 0,1$ ). Синтез проводили по обычной технологии получения керамики нитратным методом. В качестве исходных реагентов брали  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х. ч.» или «ч. д. а». Нитраты смешивали в соотношениях, необхо-

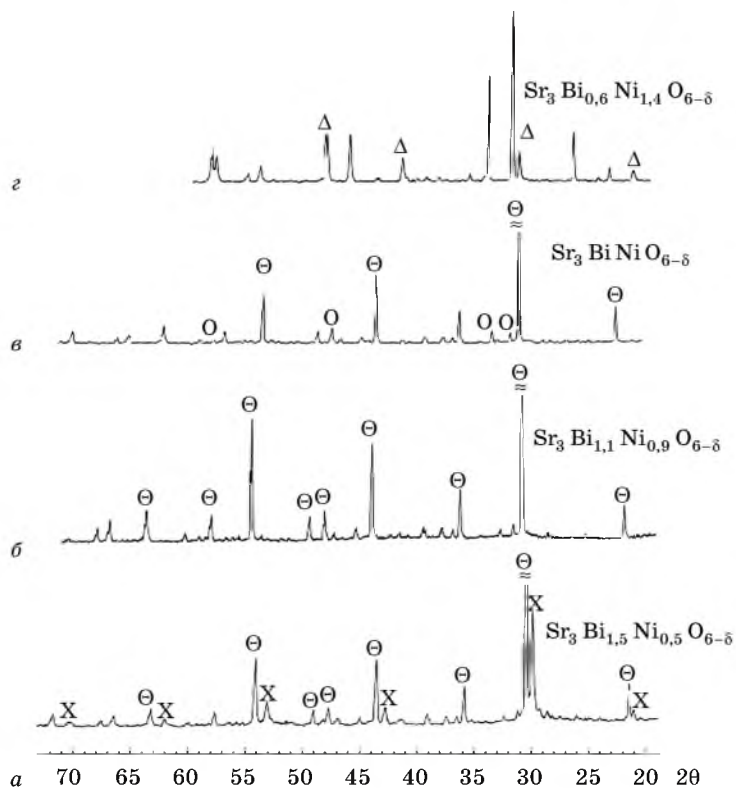


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм некоторых составов системы  $Sr_3Bi_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$

димых для синтеза твердых растворов, и растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. Для более эффективного растворения нитрата висмута в раствор добавляли 2—5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Полученный водный раствор упаривали медленным нагреванием от комнатной температуры до 300 °С с последующей выдержкой в течение 2 ч при 300 °С. Полученные прекурсоры перетирали в агатовой ступке, прессовали в виде брусков (гидростатическое прессование, давление прессования ~ 50 МПа) и прокаливали при температуре 700—750 °С в муфельной печи в течение 3—5 ч. Далее шихту подвергали повторной гомогенизации, прессованию и дальнейшей термообработке в трубчатой печи на воздухе либо в токе кислорода сначала при температуре 900 °С 10—15 ч, затем — при 1000—1200 °С 20—30 ч (с промежуточными перетираниями и прессованиями). В процессе синтеза образцы охлаждали вместе с печью со скоростью 100—150 °С/ч.

Дифракционную картину порошкообразных образцов регистрировали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena), (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni фильтр). Экспериментальные данные получены при следующих условиях: приемная щель 0,22 мм, щель Соллера на первичном пучке, ток и напряжение на трубке 30 мА и 40 кВ соответственно. Регистрация



осуществлена в пошаговом режиме в области углов рассеяния  $8,5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  при времени счета в точке 15 с.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе предварительных исследований в системе  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$  были обнаружены два тройных перовскитоподобных оксида. При замещении висмута на никель в количествах  $0 < x \leq 0,9$  наблюдали образование первого из них (фаза I), в интервале  $0,9 < x \leq 1,4$  — второго (фаза II). На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм некоторых образцов, позволяющие судить об эволюции образования этих соединений. На рентгенограмме образца  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_6$  (рис. 1, а) хорошо просматриваются рефлексы фазы I (обозначены  $\Theta$ ) в окружении примесей, основной из которых является оксид  $\text{SrBiO}_{2,5}$  (линии обозначены X). С увеличением замещения никеля интенсивность линий фазы I возрастает и при  $x = 0,9$  содержание примесей минимально (рис. 1, б). Образец  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$  практически не содержит в качестве примеси  $\text{SrBiO}_{2,5}$ , однако на дифрактограмме образца присутствуют линии слабой интенсивности, характерные для NiO, не вступившего в реакцию. На рентгенограмме образца  $\text{Sr}_3\text{BiNiO}_{6-\delta}$  (рис. 1, в) зафиксировано образование фазы II (линии обозначены O). При  $x = 1,4$  проявляются все линии данной фазы (рис. 1, г). На дифрактограмме образца состава  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,4}\text{O}_{6-\delta}$  замечено лишь небольшое количество примесных рефлексов (обозначены  $\Delta$ ), среди них — основные линии NiO. В интервале замещения  $1,4 < x \leq 2$  с увеличением  $x$  интенсивность примесных линий возрастает.

Для получения однофазных продуктов фазы I и фазы II было дополнительно синтезировано несколько образцов с небольшими количественными вариациями висмута и никеля. Согласно данным рентгенофазового анализа продукты синтеза  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,1}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{6-\delta}$  (фаза I) и  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$  (фаза II) были однофазными. Индексирование дифракционных картин образцов выполнено с использованием программы TREOR90 [8].

Дальнейшее исследование показало, что все рефлексы фазы I не могут быть индексированы в рамках одной решетки. Однако если не учитывать слабые отражения, дифрактограмма индексируется в кубической сингонии, с параметром элементарной ячейки  $a = 8,33819(15)$  Å. Согласно анализу погасаний решетка  $F$ -центрированная. Слабая интенсивность неучтенных рефлексов позволяет сделать предположение о том, что изучаемая фаза является модулированной структурой, а неучтенные рефлексы — рефлексами-сателлитами, обусловленными модуляцией (скорее всего, заселенности позиций). Согласно литературным данным, соединение  $\text{Sr}_2\text{BiScO}_6$  кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром элементарной ячейки  $8,1895(1)$  Å [9]. Близость кристаллографических данных этого соединения к таковым для  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,1}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{6-\delta}$  позволила сделать предположение о сходстве их структур. Это предположение подтверждено проведением предварительного полнопрофильного анализа [10] с использованием в качестве начального приближения координат атомов данные приведенного выше источника. На рис. 2 показано полученное удовлетворительное согласование экспериментальных и рассчитанных профилей основных рефлексов дифракционной картины. Однако номинальный состав образца не соответствует составу по структурной модели  $\text{Sr}_2\text{Bi}_{1,05}\text{Ni}_{0,95}\text{O}_6$ . Это, вероятно, связано с другой системой засе-

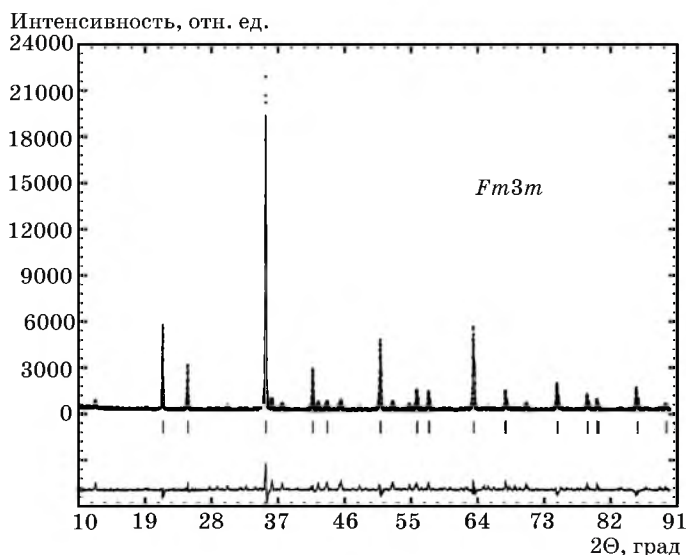


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (сплошная линия) кривые интенсивности  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{6-\delta}$  после уточнения по методу Ритвельда.

В нижней части рисунка приведена разностная кривая. Вертикальные штрихи показывают брэгговские рефлексы

ленности позиций в  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{6-\delta}$  по сравнению с  $\text{Sr}_2\text{BiScO}_6$ . Изучение данного соединения как модулированной структуры является отдельной и сложной задачей, для решения которой необходимо привлекать аппарат структурного анализа в  $(3+n)$ -мерном пространстве.

С использованием программы TREOR90 для соединения  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_{6-\delta}$  (фаза II) найдена тетрагональная элементарная ячейка со следующими параметрами:  $a = 5,0358(1)$ ,  $c = 17,520(4)$  Å. Критерии достоверности результатов индцирования имели значения  $M_{20} = 25$ ,  $F_{20} = 18$ . Анализ погасаний показал, что ячейка является объемноцентрированной.

Проведенный поиск по базе структурных характеристик неорганических веществ [11] показал, что близкие значения параметров объемноцентрированной элементарной ячейки тетрагональной сингонии имеют сложные оксиды  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{4.89}$  [4],  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$  [5], имеющие пространственную группу  $I4/mmm$ . Сопоставление их рентгенограмм с таковой для синтезированного соединения выявило близкое сходство. Это позволило предположить их изотипность и провести структурное исследование полученного оксида методом Ритвельда [10].

В качестве начального приближения координат атомов были взяты данные для десяти атомов асимметрической ячейки соединения  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{4.89}$  [4]. Структура синтезированного соединения уточнена с использованием программного пакета FULLPROF [12]. Для аппроксимации профиля рефлексов использовали функцию Pseudo-Voigt. Асимметрию профиля рефлексов учитывали до  $2\theta = 25^\circ$ . Фон аппроксимировали полиномом шестой степени. Учет преимущественной ориентации осуществили с использованием функции Марша—Долласа [13, 14] для текстуры (001) пластинчатых кристаллов.

Полнопрофильное уточнение включало координаты и изотропные тепловые параметры атомов (для ряда атомов — заселенность позиций), масштабный множитель, сдвиг  $\Delta 2\theta$ , параметры элементарной ячейки, коэффициенты полиномиального фона, параметры преимущественной ориентации кристаллитов в образце, параметры асимметрии профилей и их полуширины, а также коэффициенты функции профиля. Основные характеристики уточнения структуры изучаемого оксида приведены в табл. 1. На рис. 3 показаны экспериментальная и рассчитанная кривые интенсивности рассеяния. Молекулярная графика выполнена с использованием программы ORTEP-3 [15].

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа фазы II, уточненные значения заселенности позиций двух атомов (из совокупности атомов начального приближения) близки к нулю. Это атом никеля в позиции (0, 0, 0) с заселенностью 0,004(3), и атом кислорода в позиции (0, 0,  $z$ ) ( $z \approx 0,1$ ) с заселенностью 0,01(1). Так как этот атом никеля разделяет позицию с атомом висмута с заселенностью 0,996(3), в настоящей работе заселенность последнего принята равной 1, а атом никеля отсутствует в асимметрической ячейке. В ячейке также отсутствует упомянутый выше атом кислорода. Следует отметить, что его отсутствие компенсировано увеличением заселенности позиции атома O2 (табл. 2.) до 0,997(7), которая нами принята равной 1. В структуре синтезированного соединения, ввиду неполной занятости позиции атома O4, существуют кислородные вакансии (как и в случае Fe-, Sr- и Co-содержащих аналогов).

Таблица 1

**Основные кристаллографические характеристики и параметры  
полнопрофильного уточнения структуры  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$**

Формульная единица	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$
Пространственная группа	$I4/mmm$ (№ 139)
$a$ , Å	5,36374(6)
$c$ , Å	17,5541(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	505,028(9)
$Z$	4
$2\theta_{\min}$ , град	8,5
$2\theta_{\max}$ , град	130,0
Сдвиг $\Delta 2\theta$ (град)	0,0172(4)
$hkl$ текстуры	001
$G_1$ текстуры	0,5663(5)
$G_2$ текстуры	0
Количество точек	6076
Количество рефлексов	168
Количество уточняемых параметров	23
$R_p$	0,027
$R_{\text{int}}$	0,040
$R_{\text{exp}}$	0,031
$R_B$	0,055
$R_F$	0,051
GOOF	1,29

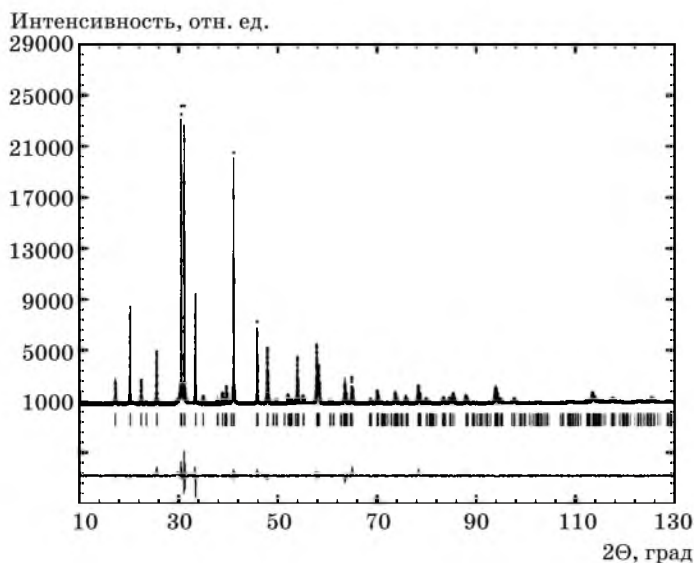


Рис. 3. Согласование экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности рассеяния для  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$  после уточнения по методу Ритвельда

Таблица 2

Некоторые межатомные расстояния ( $d$ , Å)  
в кристаллической структуре соединения  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$

Связь	$d$
Bi1—O1 (×4)	2,681870(4)
Bi1—O2 (×2)	2,417(7)
Sr1—O1 <sup>a</sup> (×4)	2,681870(4)
Sr1—O3 <sup>a</sup> (×2)	2,180(7)
Sr2—O1	2,6322(7)
Sr2—O2 (×2)	2,6905(6)
Sr2—O3 (×2)	2,7197(12)
Sr2—O4 (×4)	2,5847(5)
Ni1—O2	2,007(7)
Ni1—O3 <sup>b</sup>	2,173(7)
Ni1—O4 (×4)	1,89670(5)

Примечание. Преобразования симметрии:

<sup>a</sup>  $x - 1/2, y + 1/2, z + 1/2$ ; <sup>b</sup>  $y + 1/2, -x + 1/2, -z + 1/2$ .

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования формульная единица фазы II может быть представлена как  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$ . Из условия ее электронейтральности (полагая степень окисления висмута +3 и стронция +2), степень окисления никеля равна +3,07. Таким образом, полученное соединение бо-

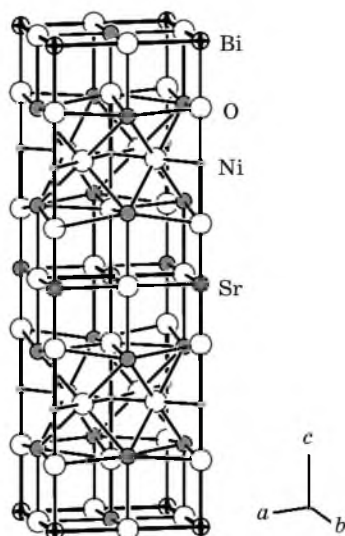


Рис. 4. Кристаллическая структура  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$

лее обогащено висмутом по сравнению с Fe- и Co-содержащими аналогами, а содержание никеля меньше, чем содержание железа и кобальта в соответствующих соединениях.

На рис. 4 показана кристаллическая структура  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$ . Она является комбинацией двух структурных типов — типа NaCl (фрагмент включает атомы Bi, Sr, O) и типа перовскита (фрагмент включает атомы Ni, Sr, O). Атомы Bi, Ni, Sr1 имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода, атом Sr2 имеет окружение из девяти атомов O. В табл. 2 представлены некоторые межатомные расстояния в кристаллической структуре полученного тройного оксида.

В ходе исследования определены оптимальные условия синтеза фазы I и фазы II. Тройной оксид  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{6-\delta}$  образуется при температуре  $T \sim 1000\text{--}1020\text{ }^\circ\text{C}$  в токе кислорода в течение 15–20 ч. Заключительная стадия синтеза соединения  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$  протекает при температурах  $\sim 1100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$  в кислороде в течение 20–30 ч, при  $T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$  оксид разлагается.

## ВЫВОДЫ

В результате исследования впервые получены два тройных перовскитоподобных оксида в системе Sr—Bi—Ni—O, проведено индиферирование их рентгенограмм, установлена кристаллическая структура и оптимальные условия синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kudo K., Nishizaki T., Okumura N. et al. // J. Phys. and Chem. Solids. 2008. Vol. 69, № 12. P. 3022—3026.
2. Wu C. H. // Physica C: Superconductivity. 2007. Vol. 460—462, № 1. P. 422—423.
3. Luo Huiqian, Lei Fang, Gang Mu, Hai-Hu Wen // J. Cr. Growth. 2007. Vol. 305, № 1. P. 222—227.
4. Masset A. C., Toulemonde O., Pelloquin D. et al. // J. Inorg. Mat. 2000. Vol. 2. P. 687—699.
5. Allix M., Pelloquin D., Studer F. et al // J. Sol. State Chem. 2002. Vol. 167. P. 48—58.
6. Sedmidubsky D., Nevriiva M., Leitner J. et al. // Thermochemica Acta. 2006. Vol. 450, № 1—2. P. 38—41.
7. Moiseev G., Ziablikova N., Jzukovski V. et al. // Thermochemica Acta. 1996. Vol. 282—283, № 10. P. 191—204.
8. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystall. 1985. Vol. 18. P. 367—370.
9. Rietveld H. M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
10. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, 2007.
11. Rodriguez-Carvajal J. // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR — Toulouse, France, 1990. P. 127—132.
12. March A. // Z. Kristallogr. 1932. Vol. 81. P. 285—287.
13. Dollase W. A. // J. Appl. Crystallogr. 1986. Vol. 19. P. 267—272.
14. Farrugia L. J. // J. Appl. Crystallogr. 1997. Vol. 30. P. 565—571.

УДК 541.123.21:546.226

О. Г. ПОЛЯЧЕНОК, Е. И. АПШЯНСКАЯ,  
С. И. ВОЙТЕНКО, Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРАТОВ СУЛЬФАТОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ(II)

В последние годы нами были проведены систематические исследования процессов синтеза, термического разложения и термодинамических свойств низших гидратов хлоридов ряда металлов, в том числе 3d-металлов(II) [1]. Они показали, что некоторые из этих безводных солей могут использоваться в качестве новых эффективных осушающих материалов.

Безводные сульфаты 3d-металлов(II) также являются высоко активными химическими веществами, которые способны энергично взаимодействовать с парами воды, аммиаком и некоторыми другими газообразными веществами. Поэтому они тоже могут рассматриваться как потенциальные хемосорбенты для осушки газов и органических растворителей, для использования в анализе газов и для их очистки. С этой точки зрения информация имеется лишь об использовании сульфата меди, а возможности остальных сульфатов в этом отношении практически не изучены. В литературе также практически отсутствуют данные о хемосорбционных свойствах низших гидратов этих солей.

Между тем сульфаты 3d-металлов(II) обладают определенными преимуществами по сравнению с соответствующими хлоридами — они мало растворимы в органических растворителях, обладают более высокой гидролитической устойчивостью, чем хлориды. По имеющимся, хотя и неполным, термодинамическим данным, их низшие гидраты имеют более высокую термическую устойчивость и, следовательно, безводные соли должны обладать более сильной осушающей способностью.

Для получения информации об условиях синтеза безводных солей и их низших гидратов нами проведено исследование процессов термического разложения гидратов сульфатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn с использованием двух различных дериватографических методик.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ использовали коммерческие препараты высших гидратов сульфатов, имеющие квалификацию х. ч. или ч. д. а. Состав этих гидратов, т. е. количество молей воды, приходящихся на моль соли, определяли по результатам изотермического высушивания образцов и дериватографическим методом.

В работе использовали два дериватографа — современный компьютеризированный прибор NETZSCH-STA 409 EP и более старый дериватограф Паулик-Паулик-Эрдей с электромеханической записью результатов. В первом приборе вещество находилось в открытом тигле из оксида алюминия, навеска составляла 50—110 мг. Температура отсчитывалась с точностью  $\pm 0,1$  °C. При

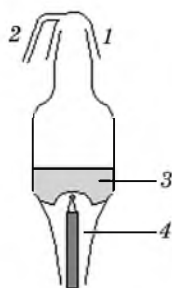


Рис. 1. Ампула для дериватографа: 1 — шлиф с тонким капилляром; 2, 3 — вещество; 4 — термопара

измерениях давление водяного пара было неопределенным вследствие быстрой диффузии паров во внешнюю среду. Скорость нагревания составляла  $3^\circ/\text{мин}$ .

Во втором приборе мы использовали важное методическое усовершенствование — стеклянные ампулы специальной конструкции (рис. 1), в которых диффузия газа из ампулы и в ампулу была сильно ограничена.

Тем самым была обеспечена возможность измерения температуры разложения гидрата при давлении водяного пара, равном атмосферному. Навеска вещества составляла, как правило, 0,2—0,5 г. Измерения обычно проводили на двух-трех скоростях нагревания (4,5; 2,3; 1,3; 0,7  $^\circ/\text{мин}$ .), что позволяло экстраполировать полученные температуры разложения на нулевую скорость. Точность определения температуры по диаграммной ленте самописца составляла  $\pm 0,8^\circ\text{C}$ .

Изотермическое высушивание образцов массой 5—15 г, помещенных в бюксы, проводилось в сушильном шкафу, точность поддержания температуры составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Масса образцов измерялась на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г; стехиометрический состав полученных продуктов, т. е. число молей воды, приходящихся на моль сульфата, рассчитывался по массе остатка и массе потерянной воды. Точность определения этого состава достигала  $\pm 0,1$  отн. %. Стехиометрический состав продуктов определялся также по результатам дериватографических измерений, но в этом случае точность была ниже и составляла  $\pm(1-2)$  отн. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нам удалось впервые сопоставить результаты, полученные для изученных сульфатов на дериватографе современного типа и на дериватографе классического типа. Общая картина термической устойчивости этих гидратов сульфатов, полученная на приборе NETZSCH, показана на рис. 2. Здесь представлены кривые изменения температуры ( $T$ ) и массы образцов ( $TG$ ) при нагревании, а также кривые дифференциальной записи ( $DTA$ ).

На всех дериватограммах в области температур от комнатной до  $115^\circ\text{C}$  наблюдаются самые большие эндотермические эффекты инконгруэнтного плавления высших гидратов и кипения образовавшегося насыщенного раствора. Эта часть дериватограмм вполне согласуется с имеющимися диаграммами растворимости сульфатов в воде [2]. Для большинства сульфатов после завершения испарения насыщенного раствора остается фаза моногидрата, который оказывается устойчивым в относительно широком интервале температур. Его разложению соответствует эндозффект, наблюдающийся на дифференциальной записи в средней части дериватограмм.

Некоторое отличие от этой картины наблюдается для сульфата никеля (рис. 2, *а*) — здесь в качестве промежуточных продуктов образуется смесь известных [2] метастабильных три- и тетрагидрата. Существенное отличие наблюдается для сульфата железа (рис. 2, *б*) — здесь не зафиксирована площадка на кривой потери массы, соответствующая образованию моногидрата. При-

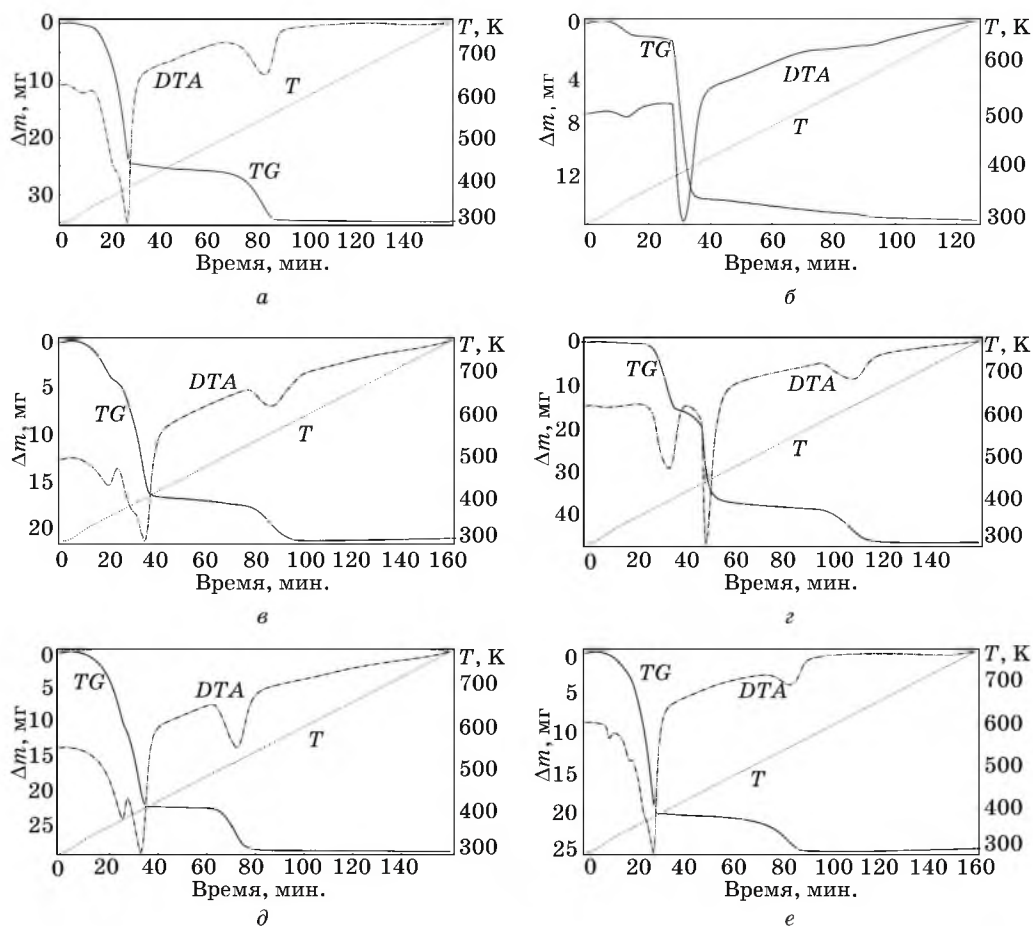


Рис. 2. Дериватограммы гидратов сульфатов некоторых 3d-металлов(II):  
а —  $\text{MnSO}_4$ ; б —  $\text{FeSO}_4$ ; в —  $\text{CoSO}_4$ ; г —  $\text{NiSO}_4$ ; д —  $\text{CuSO}_4$ ; е —  $\text{ZnSO}_4$

чиной этого является окисление Fe(II) до Fe(III) при нагревании вещества в атмосфере воздуха. При съемке в закрытых стеклянных ампулах (рис. 1) образование моногидрата сульфата железа фиксируется также четко, как и в случае остальных сульфатов.

Содержание воды в исходных высших гидратах, найденное по полной потере массы образцами, оказалось во всех случаях на 15—20 % ниже теоретического вследствие ее частичного улетучивания в процессе хранения веществ в не герметически закрытых банках. Для целей настоящей работы это не существенно, поскольку нас интересуют условия синтеза моногидратов и безводных сульфатов.

Основные температурные параметры дериватограмм (рис. 2) представлены в таблице.

Из данных следующей таблицы следует, что наибольшей термической устойчивостью обладает моногидрат сульфата никеля.



**Температуры превращений гидратов сульфатов  
на дериватограммах (рис. 1)**

Температура, °С	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Температура выхода на начало площадки моногидрата ( $\pm 5$ °С)	115	140	190	125	110
Температура начала быстрого разложения моногидрата ( $\pm 10$ °С)	250	260	330	220	250
Температура полной дегидратации вещества ( $\pm 5$ °С)	290	315	380	265	290

На рис. 2 обращает на себя внимание больший или меньший наклон площадки, соответствующей моногидрату. Это является следствием двух факторов. Во-первых, образовавшееся после испарения раствора вещество может спекаться, что затрудняет удаление сверхстехиометрической по отношению к моногидрату воды. Например, в случае цинка состав вещества в точке выхода на плато моногидрата выражается формулой  $ZnSO_4 \cdot 1,2H_2O$ , такой же он и для марганца, а в случае кобальта состав дается формулой  $CoSO_4 \cdot 1,3H_2O$ . Во-вторых, медленное разложение самого моногидрата в открытом тигле начинается задолго до достижения давления водяных паров, равного атмосферному, и при нагревании оно все более ускоряется.

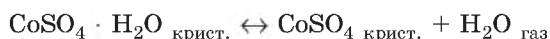
Отсюда следует важный вывод о том, что для получения достаточно точной величины давления водяного пара при термическом разложении моногидратов сульфатов металлов нельзя исходить из их высших гидратов, а требуется предварительно синтезировать чистые моногидраты в порошкообразном состоянии, и, следовательно, необходимо разработать методики таких синтезов. Важность учета возможности спекания вещества при изучении его термической устойчивости была подчеркнута ранее в работе [3].

При сравнении устойчивости высших гидратов сульфатов рассматриваемых металлов и их моногидратов бросается в глаза их резкое различие. Большинство высших гидратов разлагается за счет инконгруэнтного плавления или потери газообразной воды при температурах ниже 100 °С [2], тогда как моногидраты разлагаются на воздухе до безводных сульфатов лишь при температурах 220—330 °С. Можно думать, что причиной особо прочной химической связи этих последних молекул воды является их особая координация в моногидратах, когда они могут образовывать не только координационную связь с ионом металла, но также одну или даже две водородные связи с сульфат-ионами. С этой точки зрения представляет большой интерес изучение структуры этих моногидратов, а также их ИК-спектров.

Общая картина термической устойчивости гидратов сульфатов, полученная на приборе Паулик-Паулик-Эрдей, в целом хорошо согласуется с представленной на рис. 2. В качестве примера на рис. 3 представлены дериватограммы, полученные на этом приборе для высшего гидрата и моногидрата сульфата кобальта. Однако имеется и существенное отличие — температуры процессов, в которых участвует газообразная вода (испарение насыщенного раствора, разложение моногидрата), оказываются значительно выше. В этом случае они соответствуют атмосферному давлению паров воды, тогда как при съемке дериватограмм в открытых тиглях это давление не известно, но оно, во всяком случае, значительно меньше атмосферного. Аналогичные различия наблюдались нами и ранее при изучении устойчивости гидратов хлорида марганца(II) [4].

По результатам дериватограммы 3, а температура кипения насыщенного раствора равна 104,5 °С и совпадает с данными [2]. Выход на площадку моногидрата происходит при температуре 132 °С, а состав этой фазы получен равным  $\text{CoSO}_4 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ . Разложение этого гидрата при атмосферном давлении происходит при температуре 346 °С. Температура выхода на плато безводного сульфата — около 370 °С.

По данным рис. 3, б состав исходного моногидрата соответствует формуле  $\text{CoSO}_4 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ . Разложение этого гидрата при атмосферном давлении происходит при температуре  $310 \pm 2$  °С. Эта температура найдена по результатам трех определений; она практически не зависит от скорости нагревания (4,5 и 2,3 °/мин). Данные свидетельствуют о том, что скорость установления равновесия реакции



при таких условиях достаточно высока.

Обращают на себя внимание значительные различия температур разложения моногидрата на рис. 3, а (346 °С), моногидрат находится в спекшемся состоянии) и 3, б (310 °С). Это еще раз подчеркивает важность учета явления спекания вещества при изучении процессов его термического разложения.

Измерения на дериватографе NETZSCH-STA 409 EP выполнялись в Региональном научном центре МГУ им. А. А. Кулешова. Авторы выражают признательность сотруднику этого центра С. М. Вишневской и студентке 5-го курса этого университета Т. С. Симченко за съемку образцов.

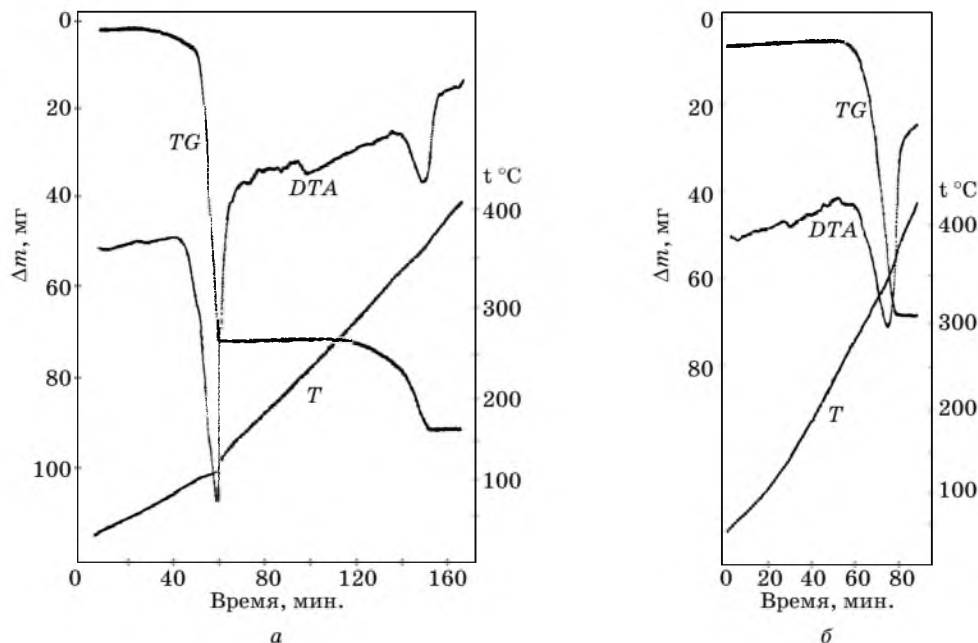


Рис. 3. Дериватограммы гидратов сульфата кобальта(II):  
а —  $\text{CoSO}_4 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$  (2,3 °/мин); б —  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4,5 °/мин)

## ВЫВОДЫ

1. Сопоставлены результаты изучения термической устойчивости гидратов сульфатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn, полученные на двух различных дериватографах — современного типа (NETZSCH) и на дериватографе классического типа (Паулик-Паулик-Эрдей). Показано, что при использовании специальных стеклянных ампул последний позволяет получить результаты, не сильно отличающиеся от равновесных и допускающие их термодинамическую обработку.

2. Установлено, что как на воздухе, так и при давлении паров воды, равном 1 атм, моногидраты сульфатов обладают сравнительно высокой термической устойчивостью. Это позволяет синтезировать эти моногидраты с высокой степенью стехиометрии, и их можно использовать для приготовления точных аналитических стандартов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дудкина Е. Н. Синтез и термическая устойчивость низших гидратов хлоридов некоторых металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Бел. гос. ун-т. Минск, 2009. 24 с.
2. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л., 1972. 248 с.
3. Galwey A. K. // *Thermochim. Acta* 2000. Vol. 355, P. 181—238.
4. Polyachenok O. G., Dudkina E. N., Polyachenok L. D. // *J. Chem. Thermodyn.* 2009. Vol. 41. P. 414—419.

УДК 537.622

Т. А. САВИЦКАЯ, В. В. ПАНЬКОВ, К. И. ЯНУШКЕВИЧ,  
И. М. КИМЛЕНКО, А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН, Ю. А. ФЕДОТОВА

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ Fe, Ni, Co

Среди нанокompозитов следует выделять материалы, представляющие собой совокупность наноразмерных частиц, компактированных в макроструктуру, и композиты, содержащие включения наноразмерных частиц. Наиболее интенсивно исследуются композиты, обладающие магнитными свойствами и свойствами полупроводников. Несомненный интерес представляют композиты на основе диоксида кремния в качестве матрицы и 3d-металлов, либо их оксидов в качестве диспергированной фазы. Такие материалы обладают специфическим сочетанием магнитных, оптических, электрических свойств и могут быть использованы при создании переключателей, устройств магнитной записи, хранения информации, поглотителей СВЧ-излучения и т. д. Синтез композитов с диоксидом кремния основан на гидролизе кремнийорганических соединений. Матрицы диоксида кремния, наполненные частицами металлов, либо их оксидов, получают золь-гель методом. В зависимости от целей практического использования композитов, наполнение оксидами может осуществляться различ-

ными способами [1, 2]. Цель настоящей работы — получение композитов на основе диоксида кремния и оксидов 3d-металлов Fe, Co, Ni в наноразмерном состоянии, исследование их кристаллической структуры и магнитных свойств.

## СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез композитов выполнен золь-гель методом в последовательности, приведенной в работе [3]. Модифицирующие компоненты вводились в свежеприготовленный золь в виде солей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в количестве 13,5 и 40,5 % при соотношении Ni (Co) : Fe = 1 : 2 (в пересчете на оксиды). Переход золя в гель осуществлялся на воздухе при температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 5 дней. Образовавшиеся после удаления воды ксерогели подвергались термообработке. Термообработка композитов проведена в режиме ступенчатого отжига в диапазоне температур 473—1173 К. Комплексные исследования фазового состава, кристаллической структуры и магнитных свойств синтезированных композитов осуществлены на порошках.

Рентгенофазовый анализ выполнен в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  в режиме набора информации по точкам на рентгеновском аппарате ДРОН-3. Шаг по углу составлял  $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$  и  $0,03^\circ$ . Время набора информации в точке отсчета  $\tau = 3$  с.

Исследование морфологии поверхности и состава осуществлено методом просвечивающей и сканирующей (растровой) электронной микроскопии соответственно на оборудовании M125K и LEO 1455 VP.

Изучение спектров зеемановского сверхтонкого расщепления выполнено методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии на спектрометре MS-2000 при температурах  $-80$  и  $300$  К.

Удельная намагниченность композитов изучена пондеромоторным методом в магнитном поле 0,86 Тесла и интервале температур 77—850 К в режиме «нагревание — охлаждение» [4]. Полевые зависимости удельной намагниченности получены вибрационным методом при 300 К в магнитных полях  $H \pm 14$  Тесла.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы синтезированных композитов представлены на рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа показали на различное содержание фаз  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в синтезированных составах. Установлено, что полученные композиты представляют собой матрицу кремнезема, в основном заполненную частицами различной зернистости ферритов никеля и кобальта.

Результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют об относительно равномерном распределении в матрице кремнезема, представленной сферическими частицами микронного размера, наноразмерных частиц с зерном  $\approx 20$  нм (рис. 2, а). На относительную фазовую однородность полученных нанокompозитов указывают также профилограммы сечения, построенные путем реконструирования объемных изображений микро-рельефа поверхности (рис 2, б).

О присутствии наноразмерных частиц в синтезированных золь-гель матрицах свидетельствуют и данные ЯГР спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (рис. 3). Спектры ядерного гамма-резонанса содержат, как минимум, две магнитные подре-

шетки с хорошим разрешением шести линий зеемановского расщепления. Этот экспериментальный факт указывает на ферримагнитную природу магнитного упорядочения в композитах. Присутствие в мессбауэровских спектрах линий с нулевым изомерным сдвигом позволяет предположить, что некоторая доля железосодержащих частиц находится в суперпарамагнитном состоянии. Это может быть следствием того, что небольшое их количество имеет диаметр меньше однодоменного ( $d < 14$  нм) [5]. Сопоставляя площади линий зеемановской шестерки магнитного расщепления и линии с нулевым изомерным сдвигом, оценено количество ( $\sim 5\text{--}8\%$ ) содержания в композите частиц с  $d < 14$  нм.

Изучение температурных зависимостей удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости синтезированных композитов позволило определить их температуры Кюри ( $T_C$ ). Результаты магнитных измерений показывают, что температура перехода в парамагнитное состояние практически не зависит от общего количества солей, введенных в золь. Температура Кюри заключена в интервале  $810 \leq T_C \leq 830$  К в случае, если в состав дисперсной фазы входит феррит никеля, и  $740 \leq T_C \leq 790$  К для феррита кобальта. Экспе-

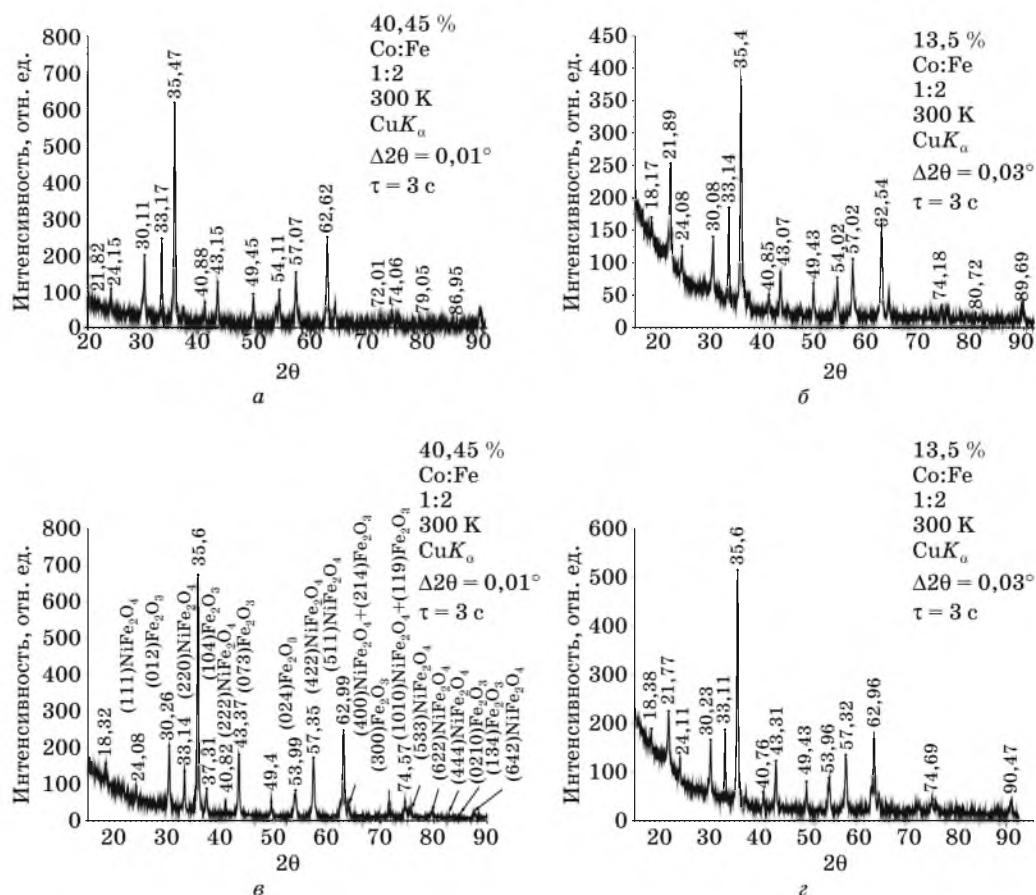


Рис. 1. Рентгенограммы Fe-Co- (а, б) и Fe-Ni- (в, г) содержащих золь-гель матриц

римент показал, что уменьшение содержания количества солей железа в исходном золе приводит к понижению температуры Кюри на  $20 \div 40$  К. Велика вероятность, что это может быть обусловлено и изменением дисперсности зерен магнитоактивных частиц. Величина удельной намагниченности зависит от состава образца и достигает  $\sim 15$  А·м<sup>2</sup>/кг для феррита никеля и  $\sim 25$  А·м<sup>2</sup>/кг для феррита кобальта при низких температурах. При уменьшении общего количества солей, введенных в исходный золе, удельная намагниченность композитов также уменьшается. Следует отметить важный результат, полученный при изучении температурных зависимостей удельной намагниченности:

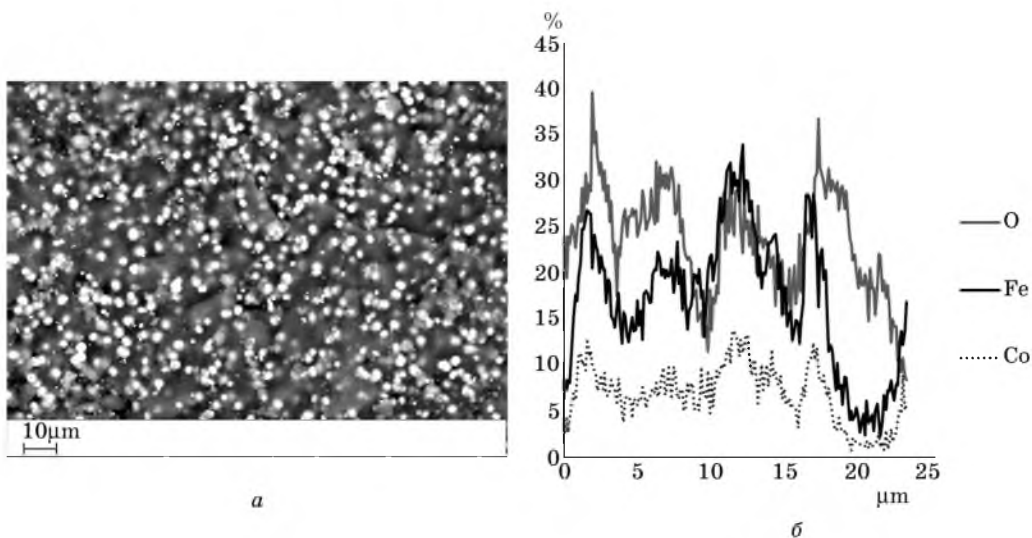


Рис. 2. Микрофотография (СЭМ) (а) и профилограмма сечения (б) Fe-Co-содержащего нанокompозита (общее содержание солей в золе 40,5 %, соотношение оксидов Co : Fe = 1 : 2)

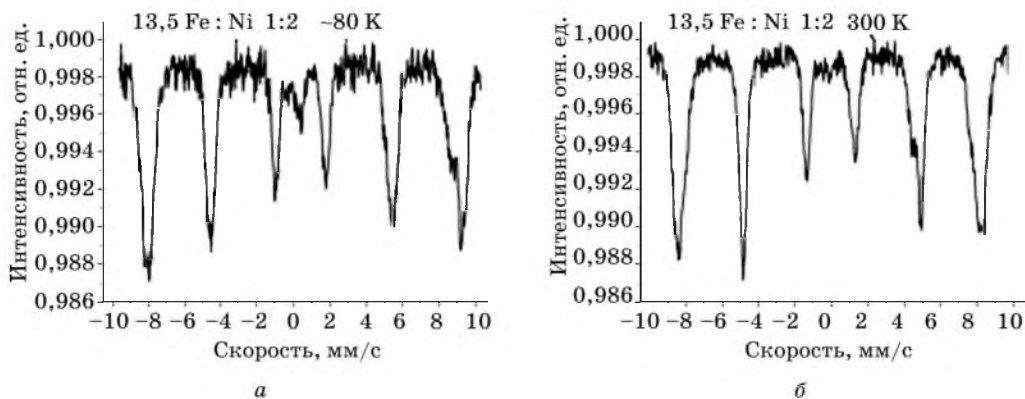


Рис. 3. Спектры ЯГР Fe-Ni-содержащего нанокompозита (общее содержание солей в золе 13,5 %, соотношение оксидов Ni : Fe = 1 : 2) при температуре  $-80$  К (а) и  $300$  К (б)

ход зависимостей нагрева и охлаждения практически одинаков (рис. 4). Этот экспериментальный факт имеет практическую значимость. Магнитные свойства синтезированных композитов устойчивы и обратимы в диапазоне температур  $77 \leq T \leq 850$  К.

Результаты изучения петель магнитного гистерезиса представлены на рис. 5.

Параметры и форма петель магнитного гистерезиса характерны для ферритов. Петли магнитного гистерезиса композитов при содержании солей в золе 40,5 % и 13,5 %, соотношении  $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$  свидетельствуют о небольших значениях остаточной удельной намагниченности и коэрцитивной силы, соответственно  $\sim 12 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ,  $\sim 0,15$  Тесла и  $\sim 6 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ,  $\sim 0,15$  Тесла. Величины основных параметров петель магнитного гистерезиса приемлемы для использования синтезированных композитов при создании технических устройств различного назначения.

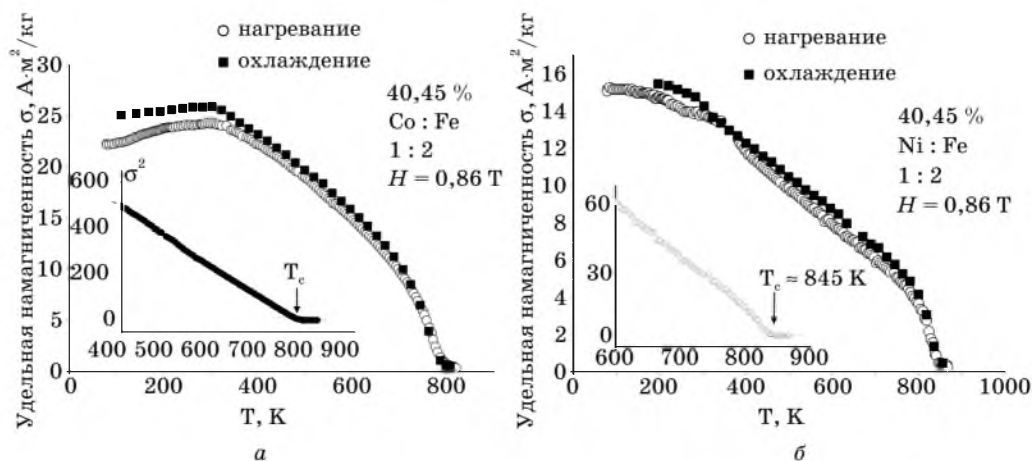


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности Fe-Co- (а) и Fe-Ni-содержащих золь-гель матриц (б)

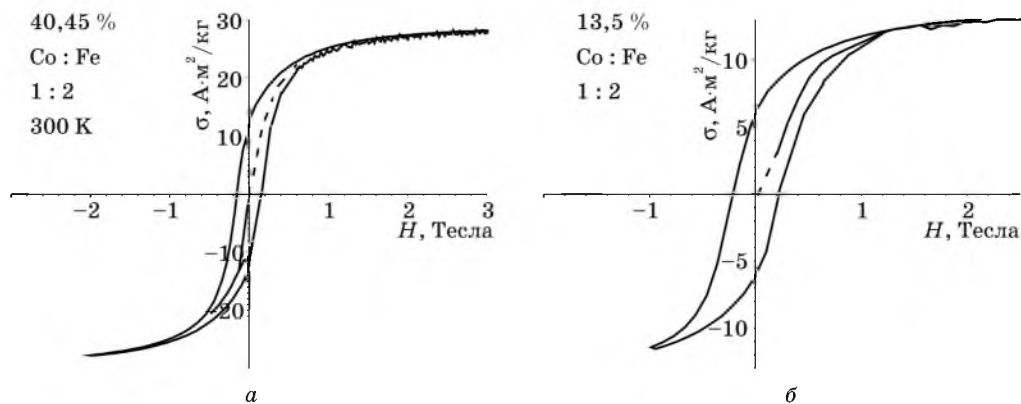


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса Fe-Co-содержащей золь-гель матрицы:  
а — общее содержание солей в золе 40,5 %;  
б — 13,5 %, соотношение оксидов  $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием тетраэтоксисилана синтезированы многокомпонентные композиты, содержащие соединения на основе Fe, Co и Ni. Изучены особенности кристаллического упорядочения и определен состав. Установлено, что впервые полученные композиты обладают достаточно высокими температурами магнитного разупорядочения ( $T_C$ ). Определены основные магнитные характеристики новых композитов: удельная намагниченность, магнитная восприимчивость, коэрцитивная сила. При изучении температурных зависимостей удельной намагниченности выявлено наличие обратимости магнитных свойств в широком интервале температур. Это позволит устройствам на основе композитов функционировать в соответственно широкой температурной области. Новые знания об условиях синтеза, кристаллической структуре и магнитных свойствах впервые полученных композитов, имеют фундаментальную научную и практическую значимость. Сведения о структуре и магнитных свойствах новых композитных материалов пополнят номенклатурный список элементной базы микроэлектроники, будут полезны технологам и разработчикам при создании технических устройств, эксплуатирующих магнитные свойства вещества в широком интервале температур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Xu J., Thompson S., O'Keefe E., Perry C. C. // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1696—1700.
2. Sung-Bum Sohn, Se-Yuong Choi, In-Bo Shim // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 239. P. 533—536.
3. Савицкая Т. А., Паньков В. В., Кимленко И. М. и др. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. 2009. С. 51—57.
4. Янушкевич К. И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости // МВИ. МН 3128—2009, БелГИМ, Минск, 2009. 19 с.
5. Чернавский П. А. // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. XLVI, № 3, С. 19—30.

УДК 541.451.124:543.53:541.128.3

Е. В. ФРОЛОВА, Т. З. ГАЙДУК, Г. П. ШЕВЧЕНКО,  
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ, А. П. СТУПАК

## ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ НАНОСИСТЕМА $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ — СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Практический интерес к фото- и электролюминесценции материалов из  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  обусловлен перспективами применения их в средствах отображения информации благодаря высокой стабильности яркости по сравнению с цинксulfидными электролюминофорами [1, 2]. Научный интерес к системе  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  связан с тем, что искажение структуры кристалла влияет на его оптические свойства. Данный факт обуславливает актуальность выяснения



влияния вводимых в кристаллы примесей и/или дефектов на люминесцентные свойства системы. В настоящее время данную систему синтезируют твердофазным методом, который включает высокотемпературную термообработку в восстановительной атмосфере в целях предотвращения окисления  $\text{Pr}^{3+}$  [2, 3]. Альтернативой этому методу могут стать коллоидно-химические методы синтеза сложнооксидных систем, в частности, неорганический вариант золь-гель метода, позволяющий получать материалы, обладающие рядом структурных особенностей. Так, наблюдается формирование метастабильных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизация ионов в необычных для данных условий термообработки энергетических состояниях и др., причем присутствие точечных дефектов и границ раздела фаз в сложнооксидных наноконкомпозитных системах повышает вероятность оптических переходов [3, 4]. Также возможно регулировать структуру и морфологию образующихся продуктов, так как формирование системы начинается при низкой температуре в процессе получения золя. В данной работе представлены результаты изучения влияния рН среды, в которой проводится коллоидно-химический синтез системы  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  на ее люминесцентные свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  получали золь-гель методом из неорганических прекурсоров, осуществляя совместный гидролиз 0,1 М водных растворов нитратов Sr(II) и Pr(III) (1 ат. % в расчете на содержание атомов стронция) и  $\text{TiCl}_4$  (в виде раствора в конц. HCl). Растворы смешивали в заданном соотношении, осадки отмывали до момента самопептизации и переводили в коллоидное состояние краткосрочным ультразвуковым диспергированием на приборе УЗДН-2Т при 22 КГц. Гелирование образцов проводили при 60 °С. Полученные ксерогели прокачивали на воздухе при 900 °С. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН—2,0 с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением. Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний, приведенных в базе Powder Diffraction File (PDF). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений. Образцы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO серии 1455 с приставкой RONTES для микрорентгеноспектрального определения элементного состава. Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой областях снимали на приборе Cary 5000, оборудованном интегрирующей сферой IRS-2200, в интервале 200–900 нм при комнатной температуре. Спектры люминесценции записывали на приборе Fluoromax-2 с Хе-лампой в интервале длин волн от 200 до 900 нм при комнатной температуре. Анализу подвергали порошки  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , нанесенные на кварцевую подложку.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование структуры образцов.** На рис. 1 представлена типичная термограмма синтезированного нами  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ .

По данным ДТА в интервале 40–120 °С для всех исследованных образцов наблюдается широкий эндозэффект, сопровождающийся потерей массы. Этот эф-

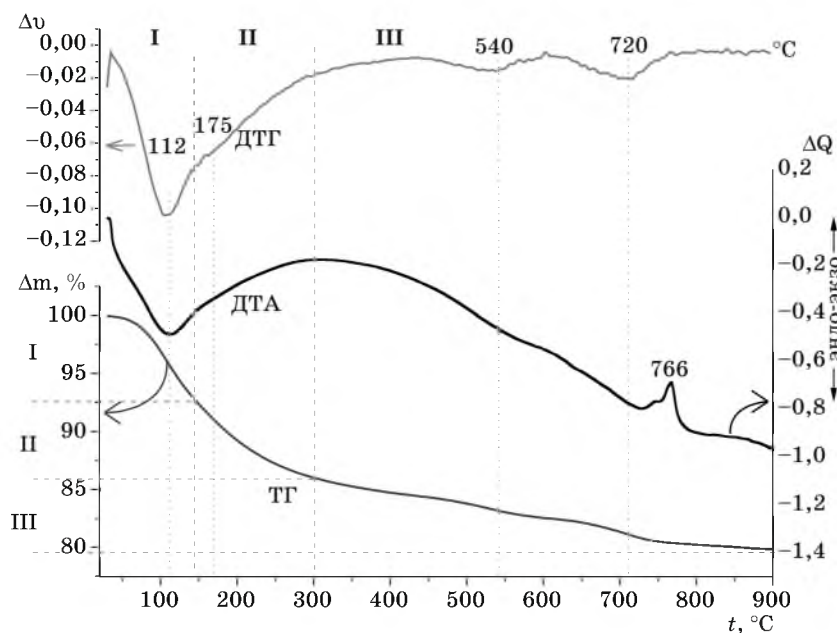


Рис. 1. Результаты термического анализа  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$

фект связан с процессом дегидратации. В интервале 200—400 °С наблюдается широкий размытый экзоэффект, характерный для перестройки высокоразупорядоченных и/или стеклообразных структур, сопровождающийся потерей массы. Следующий экзоэффект на кривой ДТА в интервале 750—770 °С с максимумом при 766 °С соответствует процессу кристаллизации. Согласно кривой ТГ (рис. 1) процесс дегидратации системы представляет собой постепенный одностадийный процесс в интервале 20—750 °С. Первая область (I — 40—140 °С) сопровождается заметной потерей массы и обусловлена удалением физически и химически сорбированной или неструктурной воды и составляет ~ 7 масс. %. В области II — 140—300 °С происходит трансформация оловых мостиков в оксоловые связи с удалением структурных ОН—групп и составляет ~ 7 масс. %. В интервале III — 300—700 °С происходит дальнейшая перестройка структуры образца, сопровождающаяся дальнейшим удалением структурных ОН—групп, которое затруднено, а потеря массы в этом интервале составляет ~ 6 масс. %. Согласно данным ДТГ наиболее интенсивно процесс дегидратации происходит при 112 и 175 °С, причем высокая скорость дегидратации при 175 °С может способствовать формированию кислородных вакансий в структуре оксидной системы и, как следствие, появлению частично восстановленных атомов  $\text{Ti}^{3+}$  и/или  $\text{Pr}^{3+}$  [4]. Наблюдаемые на кривой ДТГ еще несколько минимумов при температурах 540 и 720 °С, соответствуют перестройкам структуры и удалению остаточной структурной воды.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) термообработанных на воздухе при 900 °С образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , отличающихся рН осаждения, и соответствующие им СЭМ снимки. По данным РФА обра-

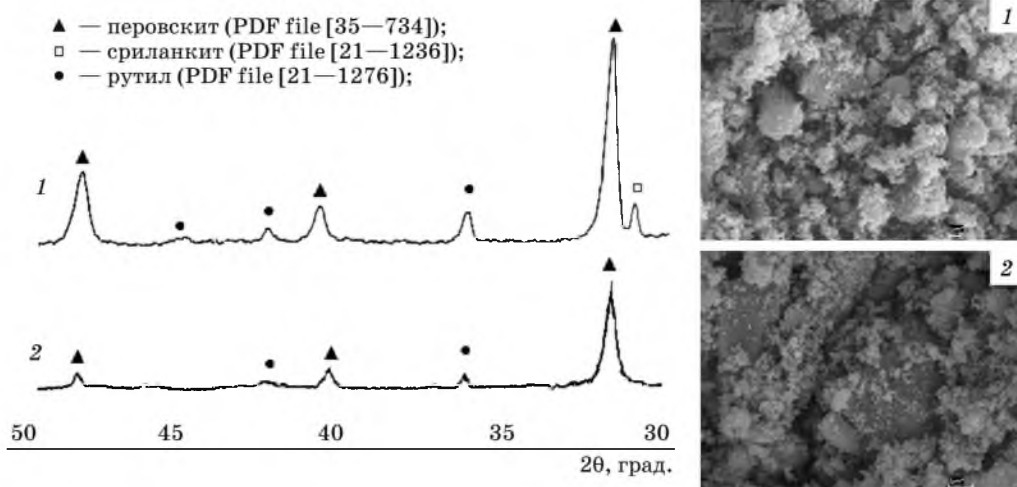


Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных на воздухе при 900 °С образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ , отличающихся pH осаждения: 1 — pH 9,5; 2 — pH 14 и соответствующие им СЭМ снимки

зец 1, полученный при pH 9,5, после термообработки представляет собой трехфазную систему, состоящую из основной фазы перовскита (кубическая  $\text{SrTiO}_3$ ) с примесью фаз рутила (тетрагональная  $\text{TiO}_2$ ) и сриланкита (орторомбическая сингония  $(\text{M},\text{Ti})\text{O}_2$ ) в соотношении 85 : 10 : 5. На рентгенограмме образца 2, полученного при pH 14, также преобладают дифракционные отражения фаз перовскита, но примесной является только фаза рутила (90 : 10). По данным СЭМ образец 1 после термообработки состоит из агрегатов отдельных кристаллитов с размером 200—300 нм, что соответствует размерам ОКР по данным РФА. Данные СЭМ исследования образца 2 свидетельствуют о присутствии бесформенных агрегатов (до нескольких микрометров), на поверхности которых расположены мелкие частицы (~ 200 нм), которые согласно данным элементного анализа и РФА соответствуют фазе перовскита. Бесформенные большие агрегаты, по-видимому, также состоят из мелких кристаллитов, что подтверждается элементным анализом, однако содержание титана в этих агрегатах несколько выше, чем в мелких частицах. Дальнейшая термообработка образца 2 (950 °С, 4 ч) приводит к появлению на рентгенограмме отражений фазы сриланкита, так же как и в случае с образцом 1. По-видимому, большие агрегаты представляют собой мелкие кристаллиты, «склеенные» аморфной титан-оксидной фазой, кристаллизация которой заторможена в условиях синтеза [4]. Таким образом, величина pH осаждения влияет на морфологию и, как следствие, структуру продуктов гидролиза.

**Оптические свойства образцов.** На рис. 3 представлены фрагменты спектров диффузного отражения в области наибольших различий (440—630 нм) различающихся условиями синтеза образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  и полученного также коллоидно-химическим способом  $\text{SrTiO}_3$ , термообработанных на воздухе при 900 °С. В спектрах активированных образцов наблюдаются полосы погло-

щения (ПП) иона-активатора с максимумами при 450, 470, 490 и 600 нм. Согласно литературным данным эти ПП соответствуют внутриионным переходам в  $\text{Pr}^{3+}$  между основным состоянием  $^3H_4$  и состояниями  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$  и  $^1D_2$  [5—7]. Наличие этих ПП свидетельствует о присутствии иона-активатора в системе в состоянии  $\text{Pr}^{3+}$ , несмотря на термообработку в окислительной атмосфере без дополнительной восстановительной термообработки.

На рис. 4, а, б, в приведены спектры возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег.}} = 617$  нм и спектры фотолюминесценции при возбуждении в максимум активаторной полосы  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм) для термообработанных образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , различающихся рН осаждения. Спектр фотовозбуждения (рис. 4, а) представляет собой ансамбль полос с плохо разрешенными максимумами при 451, 476 и 490 нм в отличие от спектров для образцов, полученных твердофазным методом, для которых разрешение наблюдается [6, 7]. Максимумы соответствуют активаторному поглощению ионов  $\text{Pr}^{3+}$  при переходах из основного состояния и спектр в целом согласуется с литературными данными [6]. Отсутствие разрешения полос возбуждения вызвано их перекрыванием вследствие неоднородного расщепления  $4f$ -подуровней иона  $\text{Pr}^{3+}$  под воздействием кристаллического поля решетки, обусловленного особенностями структуры образцов, полученных данным методом. Небольшое различие в форме и интенсивности полосы возбуждения для образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , полученных при различном рН осаждения, обусловлено, по-видимому, разной концентрацией иона-активатора в активном состоянии. В спектрах люминесценции исследуемых образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм (см. рис. 4, б) наиболее интенсивная полоса наблюдается при 617 нм. Данная полоса соответствует переходу  $^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_2$ , или переходу  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  [2, 5—7]. На основной максимум при 617 нм накладываются неявно выраженные коротковолновая (606 нм, соответствует переходу  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ) и длинноволновая (623 нм, соответствующая переходу  $^3P_2 \rightarrow ^3H_6$ ). Необходимо отметить, что форма спектров несколько отличается от спектров образцов, полученных твердофазным методом [2, 5—7], для которых максимум активаторной полосы фотолюминесценции приходится на полосу с максимумом при 606 нм, а полосы при 617 и 622 нм практически сливаются, также практически отсутствует полоса с максимумом при 490 нм.

Причиной такому перераспределению интенсивностей полос может служить различная вероятность внутренних  $4f$ -переходов, которая зависит от локальной симметрии и силы кристаллического поля матрицы, в котором находится редкоземельный ион.

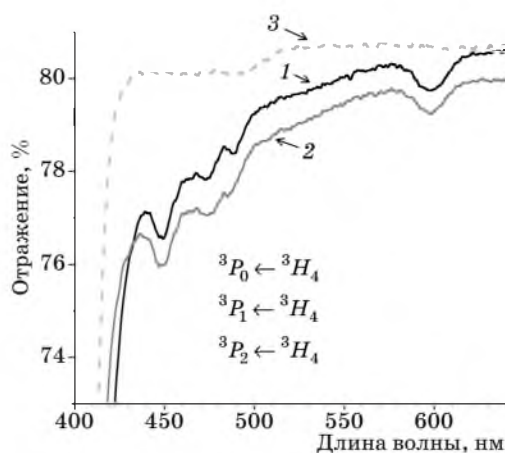


Рис. 3. Спектры диффузного отражения образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , отличающихся рН осаждения:  
 1 — рН 9,5; 2 — рН 14; 3 —  $\text{SrTiO}_3$ , рН 9,5

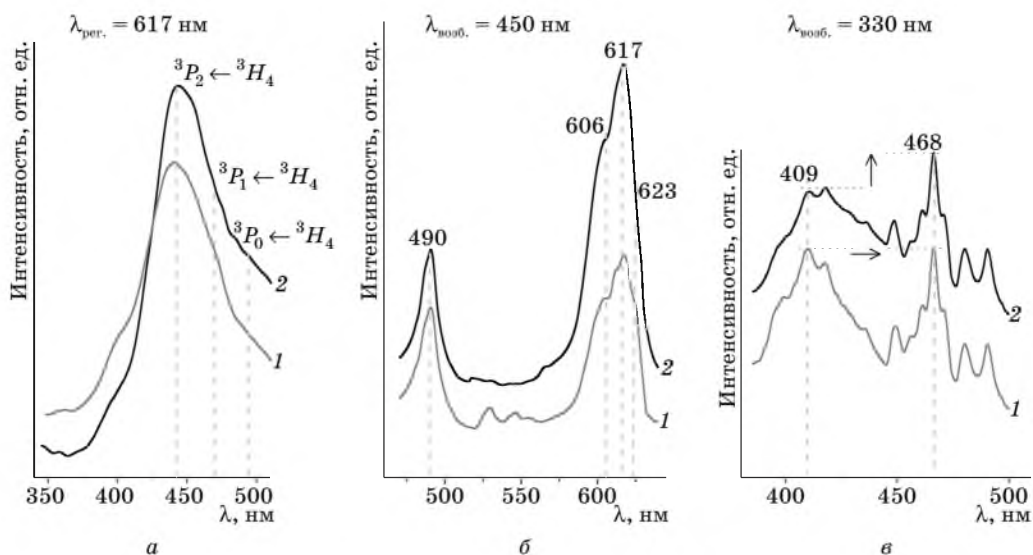


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ :  
 а —  $\lambda_{\text{рег.}} = 617$  нм; б — люминесценции  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм; в —  $\lambda_{\text{возб.}} = 330$  нм.  
 1 — рН 9,5; 2 — рН 14. Запись спектров при 300 К

Наблюдаемые особенности спектров люминесценции образцов можно объяснить с учетом литературных данных. Так, известно [8—12], что за люминесценцию  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  ответственны два центра свечения, ядром которых является ион  $\text{Pr}^{3+}$ , располагающийся в решетке кристаллофосфора в двух неэквивалентных позициях. При введении в  $\text{SrTiO}_3$  празеодима происходит преимущественное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в его кристаллографической позиции вследствие близости их ионных радиусов. В этом случае ближайшее анионное окружение редкоземельного иона представляет собой 12 ионов  $\text{O}^{2-}$ , расположенных в вершинах кубооктаэдра. При этом компенсация избыточного положительного заряда осуществляется в результате образования собственных дефектов, например,  $\text{Ti}^{3+}$  и/или кислородных вакансий, локализованных на поверхности зерен и являющихся эффективными ловушками-гасителями [9—11]. Согласно энергетической диаграмме переходов [8] для иона  $\text{Pr}^{3+}$ , находящегося в  $\text{SrTiO}_3$  со структурой перовскита, присутствие красной полосы свечения при 617 нм можно приписать безызлучательной релаксации с возбужденного уровня иона  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow {}^3P_0$  на  ${}^1D_2$  с последующим излучательным переходом  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ .

Наличие люминесценции при 490 нм может быть обусловлено прямым излучательным переходом с возбужденного уровня в основное состояние или  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ . Различие в интенсивности фотолюминесценции для исследованных образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  может быть обусловлено, как различием в эффективности фотовозбуждения в активаторную полосу, что следует из спектров возбуждения люминесценции, так и наличием в системе ловушек, обуславливающих конкурирующие процессы фотовозбуждения.

Для выявления дефектности структуры матрицы, формируемой использованным в работе методом, записывали спектры люминесценции при возбуждении в основу кристаллофосфора,  $\lambda_{\text{возб.}} = 330$  нм (рис. 4, в). Основываясь на литературных данных, представленные спектры могут быть интерпретированы как два конкурирующих процесса излучения с максимумами при  $\sim 409$  и  $468$  нм. Первый максимум может быть приписан люминесценции автолокализованных экситонов и/или кислородных вакансий, а второй — высокоэнергетическим внутриионным переходам в ионе  $\text{Pr}^{3+}$ . Необходимо обратить внимание на соотношение интенсивностей данных конкурирующих процессов. Так, на рис. 4 в спектре образца 1, характеризующегося более интенсивной люминесценцией в случае активаторного фотовозбуждения при  $617$  нм, интенсивность максимума при  $468$  нм превышает интенсивность люминесценции в области  $409$  нм, а в спектре образца 2 — интенсивность обоих максимумов одинаковая.

Таким образом, можно предположить, что концентрация эффективных ловушек в образце 2 ниже, чем в образце 1. Если учесть вышесказанное замечание о преимущественной локализации дефектов, в частности кислородных вакансий, на межзеренных границах, то такое предположение коррелирует с данными о наличии аморфной фазы на поверхности раздела фаз, «склеивающей» отдельные кристаллиты в крупные агрегаты. Расположенная на межзеренных границах аморфная фаза способна дезактивировать находящиеся там ловушки [3] и, следовательно, влиять на люминесцентные свойства системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом золь-гель синтеза из неорганических прекурсоров получены нанокompозитные образцы  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  со структурой перовскита и проведена оценка их спектрально-люминесцентных свойств. Показано, что при формировании  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  данным методом возможно получать ультрадисперсные люминесцирующие материалы уже после термообработки на воздухе, а исключая высокотемпературную восстановительную термообработку можно снизить энергозатраты на получение таких материалов. Установлено, что, изменяя pH среды осаждения при синтезе данных систем, можно улучшать интегральные характеристики фотолюминесценции образцов за счет формирования на межзеренных границах аморфных оксидных образований, способствующих дезактивации ловушечных центров.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № X09K-07.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ronda C. R. // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 225. P. 534—538.
2. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. // J. Lum. 2002. Vol. 100. P. 325—332.
3. Reisfeld R. // Optical Materials. 2001. Vol. 16, № 1. P. 1—7.
4. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. // Defect and Diffusion Forum. Annual Retrospective VII. Switzerland: Trans Tech Publ. 2005. Vol. 242—244. P. 143—158.
5. Корниенко С. М. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 10. С. 1838—1842.
6. Okamoto S., Tanaka S., Yamamoto H. // Inter. J. Modern Phys. B 2001. Vol. 15. P. 3924—3927.

7. Zang X., Zang J., Wang M. et al. // J. Lum. 2008. Vol. 130. P. 108—110.
8. Воробьев В. А. // Вестн. СевКаз ГТХ. 2006. № 1. С. 5.
9. Воробьев В. А. // Вестн. СевКаз ГТХ. 2007. № 3. С. 12.
10. Константинова А. В., Коростель Л. А., Кулагин Н. А. // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 4. С. 692—697.
11. Jia W., Rodriguez T., Evans D. R. et al. // J. Lumin. 2006. Vol. 13. P. 199—220.
12. Корниенко С. М., Быков И. П., Глинчук М. Д. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 10. С. 1838—1842.

УДК 541.13

П. В. ЧУЛКИН, Г. А. РАГОЙША

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В современной электрохимии широко используют два подхода для разделения кинетических и диффузионных составляющих фарадеевской части электрохимического отклика электрода — гидродинамический и импедансно-спектроскопический. Гидродинамические методы основаны на исследовании зависимостей электрохимического отклика от параметров, характеризующих динамику раствора электролита вблизи поверхности электрода. Наиболее разработанным из гидродинамических методов является вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). В этом методе, в дополнение к обычному для вольтамперометрии управляющему параметру — величине потенциала, используется вращение электрода, которое позволяет контролировать вклад диффузионной составляющей за счет изменения толщины диффузионного слоя у поверхности диска при изменении скорости вращения ВДЭ [1]. Однако сама толщина диффузионного слоя при этом обычно остается неизвестной, и вольтамперометрические методы не всегда позволяют отделить вклад емкости двойного электрического слоя от фарадеевской части отклика.

Более глубокую и содержательную информацию о составляющих электрохимического отклика, по сравнению с вольтамперометрией, дает электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) [2]. В методе ЭИС отклик электрохимической системы на переменном токе исследуют как функцию частоты переменноточкового воздействия небольшой амплитуды, обычно налагаемой на контролируруемую постоянную величину потенциала. Поскольку разные составляющие электрохимического отклика имеют разный характер частотных зависимостей, то анализ спектров ЭИС с использованием специальных компьютерных программ, дает возможность выделить вклады разных процессов и объектов на межфазной границе. Составляющие электрохимического отклика, разделенные путем анализа спектров ЭИС, далее могут быть исследованы как функции разных переменных, изменяемых в электрохимическом эксперименте.

Соединение ЭИС с гидродинамическими методами для одновременного использования преимуществ обоих подходов возможно [3], однако из-за сложности и длительности процесса получения и анализа спектров ЭИС с использованием традиционных ЭИС спектрометров и программ анализа спектров, ко времени начала данной работы в литературе отсутствовала информация об использовании импедансной спектроскопии с гидродинамическим контролем для изучения зависимостей компонентов фарадеевского отклика от величины потенциала в потенциодинамических условиях.

Потенциодинамический режим исследования частотных характеристик электрохимического отклика, реализованный в методе потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС) [4, 5] существенно расширил возможности классической импедансной спектроскопии, путем предоставления электрохимикам аналогов циклических вольтамперметрических кривых, характеризующих в данном случае отдельно двойной электрический слой, межфазный перенос заряда, процессы диффузии, адсорбции и т. д. при циклическом сканировании потенциала [6, 7]. Соединяя в данной работе ПДЭИС с ВДЭ, мы предполагали реализовать дополнительные возможности анализа составляющих электрохимического отклика электродов с контролируемой толщиной диффузионного слоя, за счет получения и представления в наглядной форме компонентов электрохимического отклика как функций потенциала, сканируемого в процессе записи ПДЭИС спектра. Полученные впервые потенциодинамические зависимости сопротивления межфазного переноса заряда и параметров диффузионного импеданса ВДЭ, действительно, оказались информативными и наглядно продемонстрировали значительные и нетривиальные по характеру изменения, происходящие с составляющими электрохимического отклика в условиях одновременного гидродинамического и потенциодинамического контроля.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов использовали дисковые стеклоуглеродные (GC) и платиновые электроды диаметром 5 мм (Pine Instruments). В качестве тестовой реакции использовали обратимые окислительно-восстановительные превращения в системе  $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$ . Основная часть эксперимента выполнена на стеклоуглеродном электроде, так как его меньшая каталитическая активность, по сравнению с Pt, обеспечивала более удобные условия для одновременного мониторинга сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса методом ПДЭИС. Электроды полировали суспензией  $Al_2O_3$  с размером частиц 0,05 мкм (AKPOLISH, Pine Instruments).

Для контроля гидродинамических условий использовали оборудование фирмы Pine Instruments (система прецизионного контроля скорости вращения электрода AFMSRCE и трехэлектродная электрохимическая ячейка AFCELL2). Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода ( $AgCl/Ag$  в насыщенном растворе KCl), а в качестве вспомогательного электрода использовали платинированный платиновый электрод ЭТП-02 с большой поверхностью и, соответственно, малым импедансом, что позволяло не учитывать импеданс вспомогательного электрода при анализе эквивалент-



ных схем исследуемой электрохимической системы. Запись и анализ спектров ПДЭИС проводили с использованием спектрометра ПДЭИС, разработанного в БГУ [8].

При записи спектров ПДЭИС нижняя граница частот была ограничена величиной 0,5 Гц, в связи с потенциодинамическим характером спектров. Для проверки эквивалентной схемы в более широком частотном диапазоне были получены спектры импеданса в потенциостатических условиях с использованием спектрометра Gamry EIS300. Спектры ЭИС стационарных систем анализировали с использованием программы EIS Spectrum Analyser (EISSA) [9]. Данная программа написана на основе алгоритмов анализа спектров импеданса, реализованных в спектрометре ПДЭИС [10] и представляет собой вариант анализатора, адаптированного к условиям получения и анализа спектров стационарной ЭИС. Обе программы обеспечивали возможность контроля соответствия экспериментальных данных эквивалентным схемам, а также оценку релевантности каждого из параметров эквивалентной схемы. Спектры, полученные как в потенциодинамических, так и в потенциостатических условиях, соответствовали эквивалентным схемам, приведенным в следующем разделе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вращение электрода приводит к существенному изменению спектров ПДЭИС (рис. 1), что, как будет показано далее, является следствием изменения вкладов сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  и импеданса диффузии в фарадеевский импе-

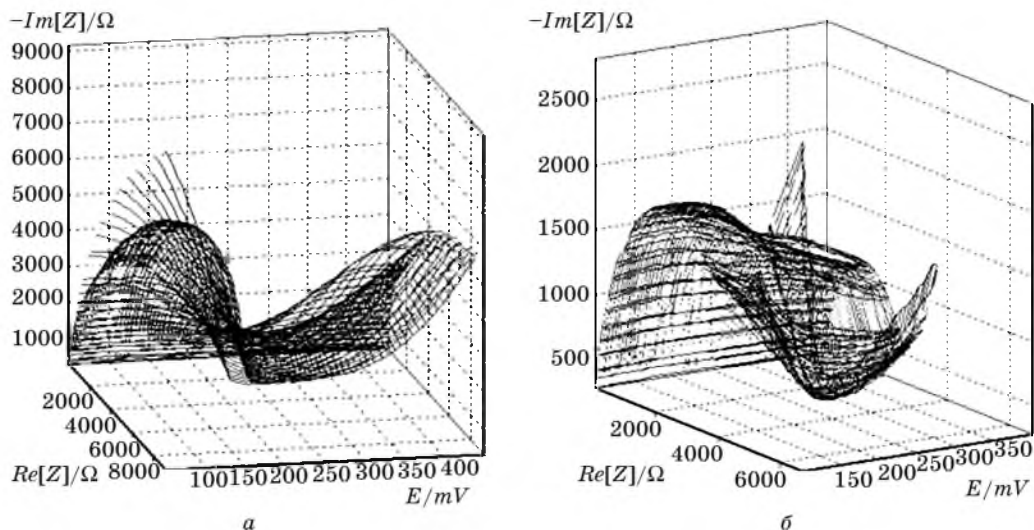


Рис. 1. ПДЭИС спектры, полученные на стеклоуглеродном дисковом электроде в растворе, содержащем 0,5 ммоль/л  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 1,5 ммоль/л  $K_4[Fe(CN)_6]$  и 0,5 моль/л KCl  
*a* — без вращения; *б* — при скорости вращения 100 об./мин.

Трехмерная поверхность сложной формы в данных спектрах сформирована большим количеством двумерных спектров импеданса ( $-Im[Z] = f(Re[Z])$ , сложенных вдоль оси  $E$ . Линии в трехмерном спектре, направленные вдоль оси  $E$ , соединяют точки, соответствующие одинаковым частотам в двумерных спектрах

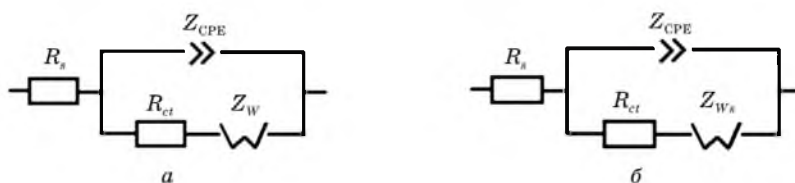


Рис. 2. Эквивалентные схемы электрохимического импеданса при протекании реакции в условиях полубесконечной диффузии на неподвижном электроде (а) и диффузии в слое конечной толщины на вращающемся электроде (б)

данс. Причиной данных изменений является изменение характера диффузионного импеданса при переходе от условий неограниченной «полубесконечной» диффузии на стационарном электроде к диффузии в слое ограниченной толщины на вращающемся электроде. Как известно из теории вращающегося дискового электрода [11], толщина диффузионного слоя в последнем случае определяется толщиной неподвижного (относительно электрода) слоя жидкости, увлекаемого вращающимся электродом, и эта величина уменьшается с увеличением скорости вращения электрода.

На рис. 2 показаны эквивалентные электрические схемы потенциостатических «срезов» ПДЭИС спектров ( $-Im[Z] = f(Re[Z])$ , где  $-Im[Z]$  — мнимая часть импеданса,  $Re[Z]$  — действительная часть импеданса), полученных на стационарном и вращающемся дисковых электродах. Спектры стационарного электрода во всех потенциостатических «срезах» ПДЭИС спектра соответствуют обобщенной эквивалентной схеме Рэндлса с емкостью двойного электрического слоя, представляемой элементом постоянной фазы, импеданс которого

$$Z_{CPE} = Q_{dl}^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где  $j$  — мнимая единица,  $\omega$  — круговая частота,  $Q_{dl}$  — параметр, физический смысл которого определяется величиной показателя степени  $n$ . В данном случае величина  $n$  была незначительно меньше 1, что соответствовало случаю электрической емкости неидеально однородной поверхности. Использование в эквивалентной схеме  $Z_{CPE}$ , вместо электрической емкости, обеспечивало более точное выделение из суммарного импеданса составляющих фарадеевского импеданса, рассматриваемых в данной работе.

Анализ спектров показал, что вращение электрода приводит к трансформации элемента Варбурга  $Z_W$  (рис. 2, а), соответствующего неограниченной диффузии, в «ограниченный» элемент Варбурга  $Z_{W_s}$  (рис. 2, б), соответствующий диффузии в слое ограниченной толщины на поверхности вращающегося электрода. Последний элемент, как будет показано далее (уравнение 3), характеризуется двумя параметрами, один из которых,  $W_{sr}$ , аналогичен коэффициенту Варбурга стационарного электрода, а второй коэффициент,  $W_{sc}$ , равен отношению толщины диффузионного слоя к квадратному корню из коэффициента диффузии (уравнение 5). Поскольку вращение электрода определяет толщину диффузионного слоя, то измерение  $Z_{W_s}$  на электроде с контролируемой частотой вращения открывает путь к определению как коэффициента диффузии, так и толщины диффузионного слоя.

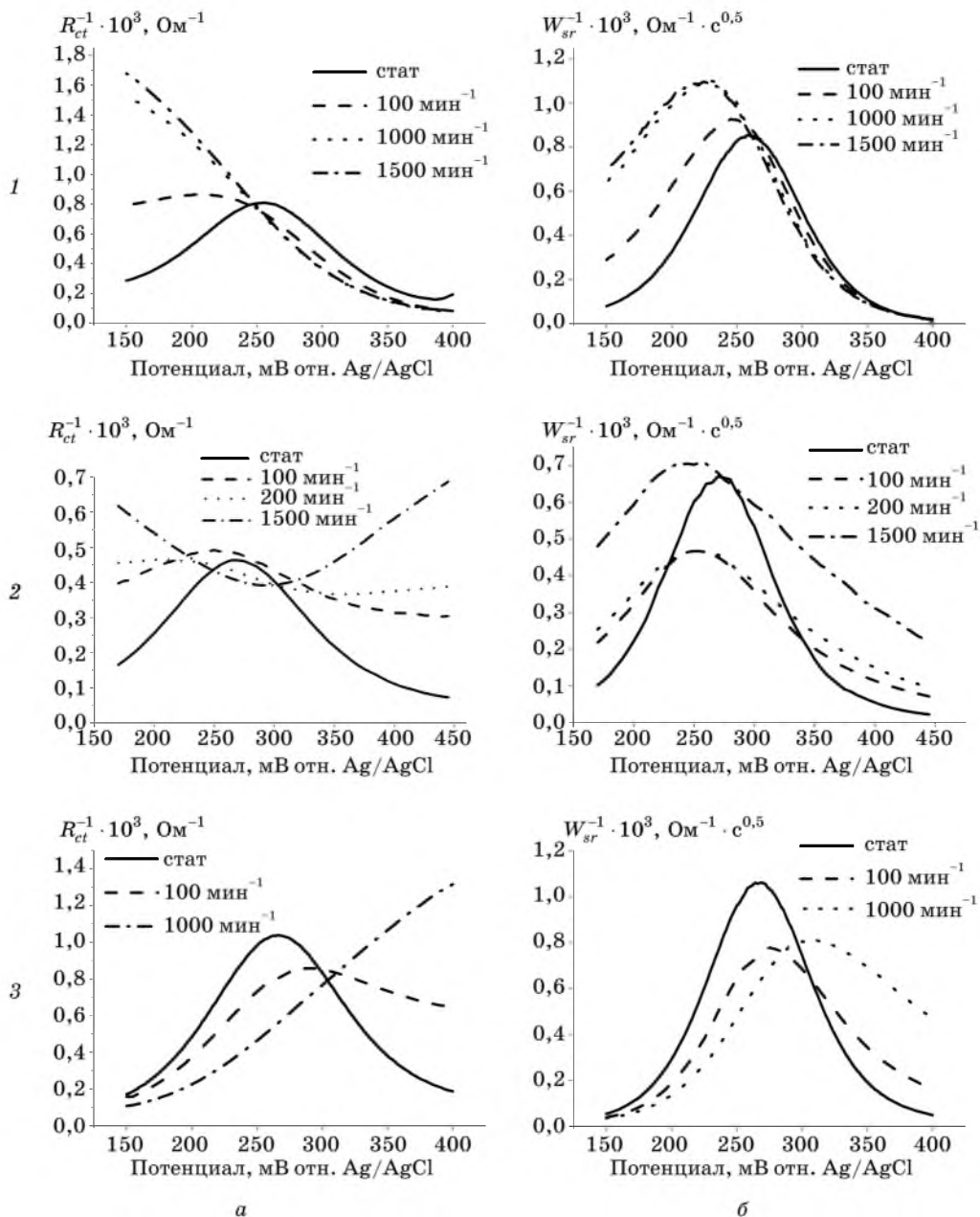


Рис. 3. Зависимости обратных величин сопротивления переноса заряда,  $R_{ct}^{-1}$  (а) и коэффициента диффузионного импеданса Варбурга,  $W_{sr}^{-1}$  (б) на стационарном и вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях окисленной и восстановленной форм в растворе:  
 I — 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup>  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; 2 — 1,0 ммоль/дм<sup>3</sup>  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 0,872 ммоль/дм<sup>3</sup>  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  
 3 — 1,74 ммоль/дм<sup>3</sup>  $K_4[Fe(CN)_6]$

На рис. 3 показаны определенные из спектров ПДЭИС зависимости от потенциала обратных величин сопротивления переноса заряда и коэффициента Варбурга,  $W_{sr}$ , при разных скоростях вращения и составах электролита. Интересно отметить, что вращение электрода приводит к сильному изменению характерных для стационарного электрода зависимостей с максимумами и даже к трансформации максимума  $R_{ct}^{-1}$  в минимум при высокой скорости вращения электрода в растворе, содержащем  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Потенциодинамические кривые составляющих фарадеевского импеданса вращающегося дискового электрода, таким образом, достаточно специфичны, что делает их удобной графической характеристикой данного типа объектов. Далее мы рассмотрим возможности, предоставляемые количественным анализом диффузионной составляющей фарадеевского импеданса вращающегося электрода.

Введем следующие обозначения:

- $C_{Os}$  — концентрация окисленной формы у поверхности;
- $C_{Rs}$  — концентрация восстановленной формы у поверхности;
- $C_O$  — концентрация окисленной формы в объеме раствора;
- $C_R$  — концентрация восстановленной формы в объеме раствора;
- $D_O$  — коэффициент диффузии окисленной формы;
- $D_R$  — коэффициент диффузии восстановленной формы;
- $D$  — усредненный коэффициент диффузии;
- $E$  — значение потенциала в данный момент;
- $E^0$  — стандартный электродный потенциал;
- $E_p$  — равновесный электродный потенциал;
- $S$  — площадь электрода;
- $d$  — толщина диффузионного слоя.

Импеданс Варбурга, обусловленный диффузией в слое ограниченной толщины  $d$  с пропускающей границей, определяется следующим уравнением [12]:

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 C_{Os} S \sqrt{j\omega D_O}} \operatorname{th} \left( \sqrt{\frac{j\omega}{D_O}} d \right) + \frac{RT}{n^2 F^2 C_{Rs} S \sqrt{j\omega D_R}} \operatorname{th} \left( \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}} d \right), \quad (2)$$

которое может быть преобразовано в более простое выражение

$$Z_W = \frac{W_{sr}}{\sqrt{j\omega}} \operatorname{th} \left( W_{sc} \sqrt{j\omega} \right) \quad (3)$$

в случае равенства коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм или при использовании усредненного коэффициента диффузии

$$D = \frac{2D_O D_R}{D_O + D_R}. \quad (4)$$

Соответственно

$$W_{sc} = \frac{d}{\sqrt{D}}. \quad (5)$$

Вследствие небольшого различия коэффициентов диффузии комплексных анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , использование упрощенного диффузионного элемента, характеризуемого двумя параметрами  $W_{sr}$  и  $W_{sc}$ , для описания пространственно ограниченной диффузии в эквивалентной схеме вращающегося дискового электрода обеспечило приемлемое соответствие экспериментальных данных модели при анализе спектров импеданса вращающегося электрода. Параметры диффузионного импеданса, полученные таким путем экспериментально из спектров импеданса, были далее проанализированы с учетом их фактической зависимости от двух коэффициентов диффузии:

$$W_{sr} = \frac{RT}{\sqrt{2n^2 F^2 S}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_O C_{O_s}}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_{R_s}}} \right), \quad (6)$$

где  $W_{sr}$  зависит от поверхностных концентраций окисленной и восстановленной форм, которые, в свою очередь, зависят от потенциала  $E$ .

Для расчета коэффициентов диффузии  $D_O$  и  $D_R$  уравнение (6) представляли в форме линейной зависимости  $y = a x + b$ .

$$\frac{\sqrt{2n^2 F^2 S}}{RT} = g, \quad \frac{1}{C_{O_s} W_{sr}} = x, \quad \frac{1}{C_{R_s} W_{sr}} = y,$$

$$y = -\sqrt{\frac{D_R}{D_O}} x + g\sqrt{D_R},$$

$$a = -\sqrt{\frac{D_R}{D_O}}, \quad b = g\sqrt{D_R}.$$

Поверхностные концентрации  $C_{O_s}$  и  $C_{R_s}$ , входящих в уравнение (6), представляли в виде зависимостей от объемных концентраций и потенциала, применяя к уравнению диффузии Фика преобразование Лапласа, с учетом граничных условий полубесконечной диффузии:

$$C_{O_s} = \frac{C_O \xi \theta + C_R \theta}{1 + \xi \theta}, \quad C_{R_s} = \frac{C_O \xi + C_R}{1 + \xi \theta}, \quad (7)$$

где  $\theta$  и  $\xi$  — экспоненциальные функции, определение которых аналогично введенному в работе [12]:  $\theta = e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}$ ,  $\xi = e^{\frac{nF}{RT}(E_p-E^0)}$ .

Величину  $E_p$ , входящую в выражение для  $\xi$ , определяли по положению минимума на зависимости коэффициента Варбурга от потенциала на дисковом электроде без вращения, а  $E^0$  вычисляли, используя уравнение Нернста:

$$E^0 = E_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O_s}}{C_{R_s}}. \quad (8)$$

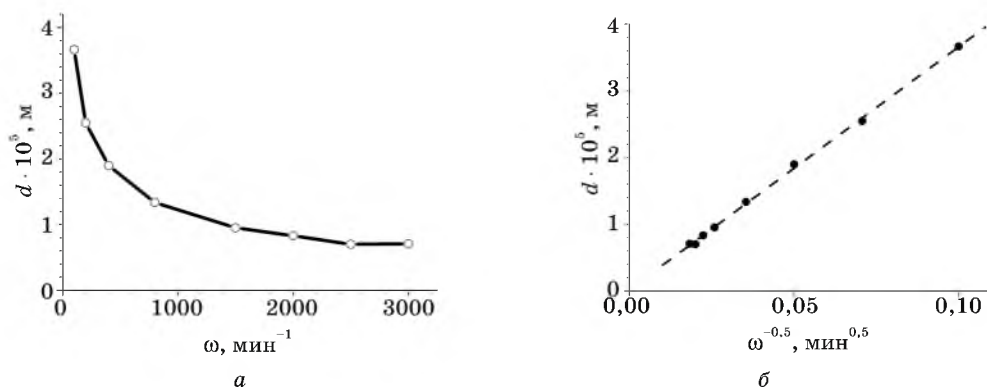


Рис. 4. Зависимость толщины диффузионного слоя от скорости вращения (а) и спрямление зависимости в координатах Левича (б)

В результате выполнения измерений и вычислений нами получены следующие результаты:

$$D_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, D_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

которые близки к литературным данным, приведенным в работе [13]. Следует отметить, что в литературе приводились разные значения коэффициентов диффузии, например в работе [14] приведены следующие значения  $D_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $D_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Разброс литературных данных свидетельствует о сложности определения коэффициентов диффузии и подтверждает необходимость новых экспериментальных методов, позволяющих определять этот важный параметр в электрохимических системах.

Еще один важный для электрохимии параметр — толщина диффузионного слоя  $d$  на поверхности вращающегося дискового электрода, рассчитана из параметра  $W_{sc}$  диффузионного импеданса (уравнение (5)) с использованием величины коэффициента диффузии, усредненной в соответствии с выражением (4). Зависимость полученной величины  $d$  от скорости вращения электрода показана на рис. 4, а. Спрявление данной зависимости в координатах  $d = f(\omega^{-0,5})$ , косвенно подтверждает правильность рассчитанных коэффициентов диффузии, так как линейный характер данной зависимости следует из теории Левича [11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые получены потенциодинамические зависимости параметров фарадеевского импеданса, характеризующих межфазный перенос заряда и массоперенос в редокс-системе  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}/[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$  на вращающемся дисковом электроде. Совместное использование потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии и вращающегося дискового электрода позволило разработать удобный метод исследования зависимости

сопротивления переноса заряда и параметров диффузионного импеданса от скорости вращения и потенциала электрода, позволяющий определять значения коэффициентов диффузии электроактивных частиц и толщину диффузионного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd ed. Wiley, 2001. 833 p.
2. Impedance spectroscopy / Ed. by J. R. Macdonald, E. Barsoukov. Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
3. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008. 560 p.
4. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochim. Acta*, 2005. Vol. 50. P. 1553—1563.
5. Ragoisha G. A. // *Electrochemical Dictionary* / Ed. by A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. *Electrochemical Dictionary*, Springer, 2008. P. 542—543.
6. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochem. Commun.* 2003. Vol. 5. P. 392—395.
7. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochemistry: New Research* / Ed. by M. Nunez. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 51—75.
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Solid State Phenom.* 2003. 90—91. P. 103—108.
9. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. *EIS Spectrum Analyser*. (Электронный ресурс: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>).
10. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. // *Progress in Chemometrics Research* / Ed. by A. L. Pomerantsev. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 89—102.
11. Levich V. G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962.
12. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry* / Ed. by B. E. Conway, J. Bockris, R. E. White. Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999. Vol. 32. P. 143—248.
13. Gabrielli C., Keddam M., Rousseau P., Vivier V. // *Proc. of COMSOL Multiphys. Conf.* Paris, 2005.
14. Holze R. *Experimental Electrochemistry: A laboratory Textbook*. Wiley, 2009. 242 p.

УДК 541.136

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Е. В. ТРЕТЬЯК,  
М. В. КОРЖИК

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время значительно возрос интерес к сцинтилляционным керамическим материалам. Это стимулируется растущими потребностями в усовершенствовании радиологических детекторов в медицине, промышленности и физике высоких энергий. Одним из основных требований, предъявляемых к сцинтилляторам в устройствах медицинской диагностики, в частности, позитронных эмиссионных сканерах, использующих регистрацию  $\gamma$ -излучения с энергией 511 КэВ, являются высокие плотность и тормозная способность к ионизирующему излучению. Одним из перспективных материалов в этом отношении является Lu-содержащие материалы [1—3].

В данной статье представлены результаты по формированию высокоплотной сцинтилляционной керамики на основе порошков алюмолютециевого граната ( $\text{LuAG} : \text{Ce}$ ), содержащих избыточный  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $\text{LuAG} : \text{Ce}$  получали по методике, описанной в [4]. Для получения золя  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  проводили осаждение раствора  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  аммиаком до рН 8,0—8,5. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до рН 7,0, к нему добавляли определенное количество воды, содержащей  $\text{HNO}_3$  в качестве пептизатора, и обрабатывали ультразвуком до получения опалесцирующего раствора. Концентрация  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в золе составляла 2,6 %, рН 5,0, размер частиц — в пределах 40—60 нм.

Золь  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  добавляли непосредственно к золю совместноосажденных гидроксидов (СОГ) алюминия и лютеция в необходимом массовом отношении и перемешивали в течение 2 ч. Полученные золи СОГ, дополнительно содержащие  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , оставляли на сутки для лучшего отделения осадков от раствора, после чего осадки выделяли центрифугированием, промывали 2 раза дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60—80 °С в течение суток. Формирующиеся стеклообразные ксерогели тщательно растирали в агатовой ступке и двухстадийно прогревали на воздухе 2,5 ч при 600 °С и 2,5 ч при 1000 °С. Полученные порошки  $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$  диспергировали на планетарной мельнице, затем компактировали и двухстадийно отжигали в вакууме для получения керамики.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss Jena) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения, а их морфологию и размер определяли по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO—1420. Спектры радиolumинесценции (СР) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 при температуре образцов 298 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор оксида.** Увеличение плотности керамики является важным этапом, определяющим ее сцинтилляционные параметры. Используемые оксиды, выступающие в роли радиатора по отношению к гранату, должны отвечать ряду требований, таких как:

- плотность оксида должна существенно превосходить плотность граната;
- температура плавления оксида должна существенно превышать температуру плавления граната для предотвращения массопередачи и замедления процесса вывода пор из образца во время отжига;
- параметры кристаллической решетки оксида, не должны существенно отличаться от таковых для граната в целях сохранения плотной упаковки и структуры последнего в керамике;
- добавка оксида не должна ухудшать радиolumинесцентные свойства получаемой высокоплотной керамики.



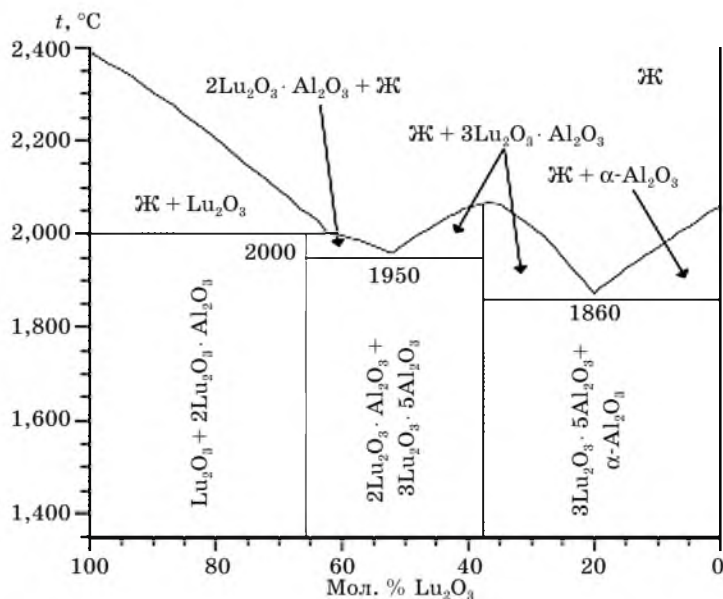


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$

Наиболее перспективным оксидом, удовлетворяющим всем вышеописанным требованиям, является  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , который характеризуется высокой плотностью ( $9,4 \text{ г/см}^3$ ) и температурой плавления ( $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ ), кубическим типом элементарной ячейки.

На рис. 1. представлена диаграмма состояний для системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5], из которой видно, что образование фазы граната состава  $3\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается вплоть до мольного соотношения компонентов 1 : 1. В случае мольного соотношения компонентов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , превышающего 1, помимо образования фазы граната наблюдается образование перовскитоподобной фазы состава  $2\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющей узкую область однородности.

Таким образом, суммарное количество дополнительно вводимого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в соответствии с диаграммой состояния системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  не должно превышать 31 % по массе по отношению к  $\text{LuAG}$ . Рассчитано, что использование такого количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  позволяет повысить плотность  $\text{LuAG} : \text{Ce}$  от  $6,44 \text{ г/см}^3$  до  $7,35 \text{ г/см}^3$ . С учетом вышесказанного были получены образцы  $\text{LuAG} : \text{Ce}$ , дополнительно содержащие 10 % и 30 %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  по массе, в целях изучения влияния вводимой добавки на структурные и радиoluminesцентные свойства конечного продукта.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенограммы порошков алюмолютециевого граната, дополнительно содержащих оксид лютеция, представлены на рис. 2.

Показано, что после двухстадийной термообработки порошков  $\text{LuAG} : \text{Ce}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  2,5 ч и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  2 ч на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для кубической фазы граната [PDF 18—761]. Рефлексы отличаются невысокой интенсивностью и уширенностью линий, что свидетель-

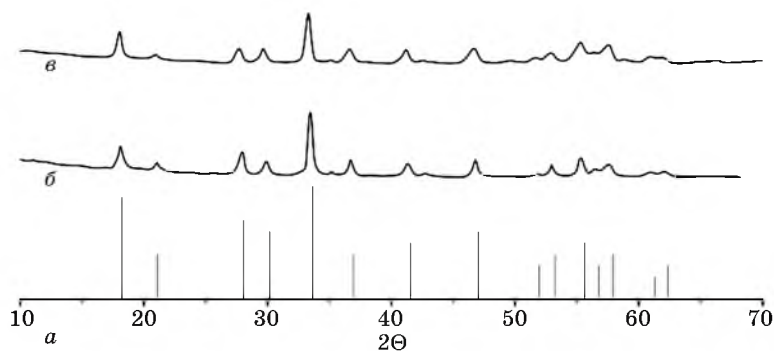


Рис. 2. Рентгенограммы порошков LuAG : Ce, дополнительно содержащие 10 % (б) и 30 % (в) оксида лутеция в сравнении с табличными данными для LuAG [PDF 18—761] (а)

ствует о слабой закристаллизованности образца. Количество вводимого оксида в указанных пределах не оказывает влияния на пространственную группу решетки LuAG : Ce.

**СЭМ исследование.** Исходные порошки соосажденных гидроксидов алюминия и лутеция, дополнительно содержащие  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , состоят из агрегатов частиц размерами до 100 нм. Средний размер агрегатов 5—7 мкм. После термообработки образцов СОГ и дополнительного диспергирования на планетарной мельнице, по данным СЭМ, размер агрегатов уменьшает до 0,2—3 мкм, а размер частиц, образующих агрегаты, не изменяется (рис. 3).

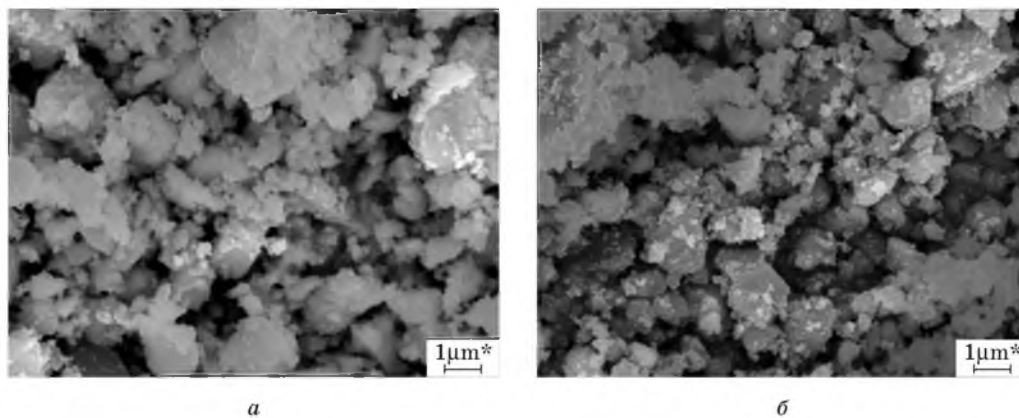


Рис. 3. СЭМ снимки порошков LuAG : Ce после 12 ч помола на планетарной мельнице. Образцы дополнительно содержат оксид лутеция: а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

**Получение керамики.** Для получения керамики порошки гранатов подвергали компактированию методом импульсного прессования до плотности 55 % от теоретической и затем двухстадийно отжигали в вакууме. Электронно-микроскопические изображения полученной керамики представлены на рис. 4.

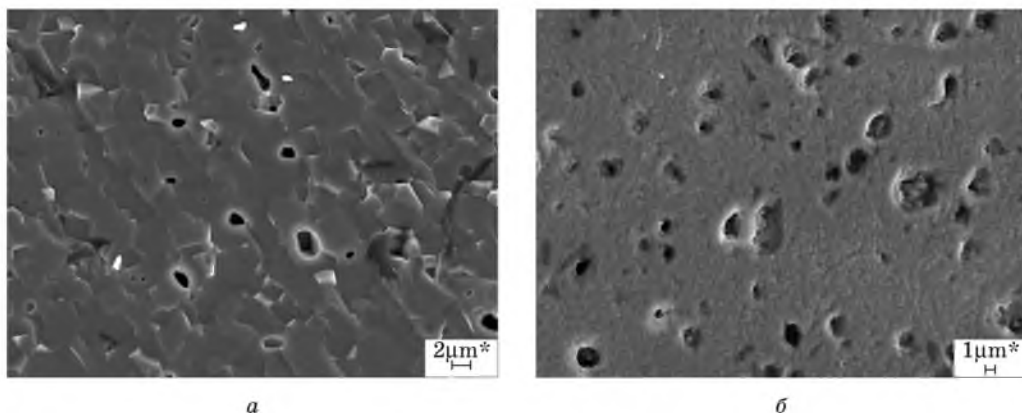


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения керамики на основе LuAG : Ce, дополнительно содержащей оксид лутеция: а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

Показано, что для керамики, содержащей 10 % оксида лутеция, форма кристаллитов имеет четкую огранку, характерную для гранатной структуры, а их размер не превышает 4—5 мкм (рис. 4, а). Для керамики, полученной из порошка LuAG : Ce, дополнительно содержащего 30 % оксида лутеция, характерен другой структурный мотив. Указанное количество  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , по-видимому, приводит к затуханию фронта перекристаллизации исходных частиц вследствие существенного различия температур плавления LuAG и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (рис. 4, б). Оба образца имеют поры из-за выхода дефектов на поверхность при термообработке.

Рентгенограммы полученной керамики представлены на рис. 5. Как видно из рентгенограмм, образцы керамики характеризуются наличием только кубической фазы LuAG (фаза  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  отсутствует) и значительно лучшей закристаллизованностью в сравнении с порошками гранатов (рис. 2).

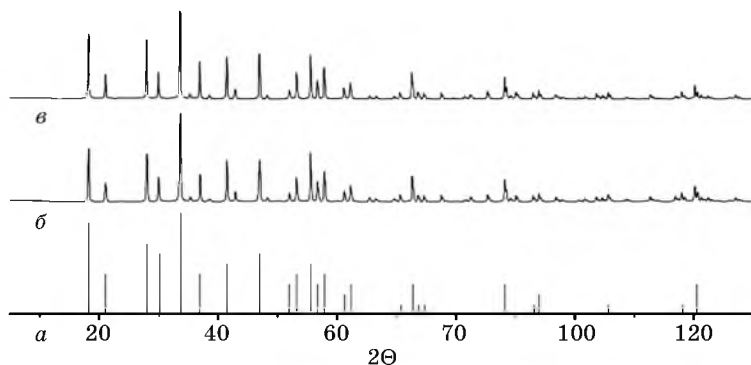


Рис. 5. Рентгенограммы алюмолютециевого граната ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [PDF 18—761] (а) и керамики на его основе, дополнительно содержащей оксид лутеция в сравнении с номинальным составом: б — 10 масс. %; в — 30 масс. %

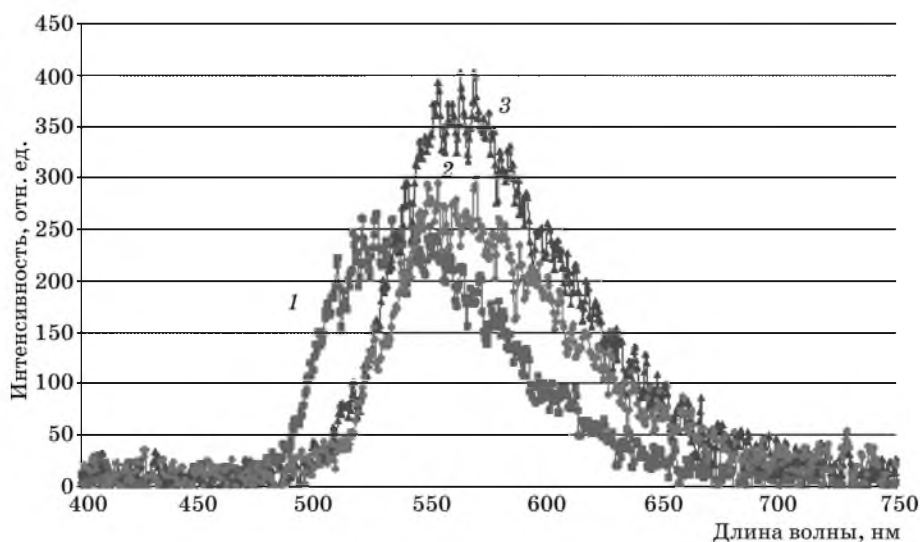


Рис. 6. Спектры радиолоуминесценции керамики LuAG : Ce без добавки оксида (1) и дополнительно содержащей 10 масс. % (2) и 30 масс. % (3) оксида лютетия

На основании рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки для полученных образцов керамики. Так, для керамики, дополнительно содержащей 10 % оксида лютетия, параметр решетки составил  $11,92878 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , а для керамики дополнительно содержащей 30 % оксида —  $11,92572 \pm 0,004 \text{ \AA}$ , что несколько больше значения  $11,912 \text{ \AA}$ , представленного в [PDF 18—761].

#### Радиолоуминесцентные свойства.

Как видно из представленных спектров радиолоуминесценции, для образцов керамики, содержащих добавку оксида лютетия, максимум испускания имеет большую интенсивность и сдвинут в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 560 \text{ нм}$ ) по сравнению с керамикой из LuAG : Ce, не содержащей  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 530 \text{ нм}$ ), что, по-видимому, связано с изменением параметра решетки для образцов с  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Этот вопрос требует дополнительного изучения. С увеличением количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  интенсивность радиолоуминесценции возрастает (рис. 6, б, в), что свидетельствует об увеличении эффективности образца при повышении его плотности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние оксида лютетия в качестве добавки на формирование сцинтилляционной керамики на основе порошков LuAG : Ce, сформированных с использованием коллоидно-химических методов синтеза. Рассчитано, что добавка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  не должна превышать 31 % по массе по отношению к LuAG для исключения возможности образования метастабильной перовскитоподобной фазы. Получены образцы высокоплотной керамики с плотностью близкой

к теоретической с хорошо сформированной структурой граната. Увеличение количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  от 10 % до 30 % по массе по отношению к  $\text{LuAG}$  : Се способствует повышению интенсивности радиолуминесценции и смещению ее максимума в длинноволновую область.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Rong-Jun Xie et al.* // J. Am. Ceram. Soc., 2006. Vol. 89, № 7. P. 2356—2358.
2. *Lecoq P., Annenkov A., Gektin A. et al.* Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection. Springer, 2006. 251 p.
3. *Korzhih M. V., Fedorov A. A., Missevitch O. V. et al.* // Conference Program of IEEE 2008 International Conference, 19—25 October 2008, Dresden Germany. 2008. P. 69—74.
4. *Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Прудников А. В. и др.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 138—146.
5. *Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др.* // Физико-химические свойства окислов: Справочник. Изд-во «Металлургия», 1978. 472 с.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ, П. Н. ГАПОНИК,  
О. А. ИВАШКЕВИЧ

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОКВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛАМИ И 5-АМИНОТЕТРАЗОЛАМИ

Особенности термопревращений тетразолсодержащих производных и их металлокомплексов традиционно вызывают повышенный интерес в связи с энергоемкостью данного класса соединений и характерным для них высоким содержанием азота [1]. В то же время термические свойства тетразолсодержащих комплексов платиновых металлов до сих пор остаются крайне малоизученными, что связано с недостатком сведений о методах синтеза, свойствах и строении данной группы соединений [2].

Ранее с помощью разработанных нами эффективных методов синтеза был получен и охарактеризован ряд *цис*- и *транс*-изомерных комплексов хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами, представляющих интерес с точки зрения проявляемой ими противоопухолевой активности [3]. В ходе исследований было найдено, что синтезированные комплексы *цис*-строения изомеризуются в растворах с образованием соответствующих *транс*-изомеров [3]. Анализ литературных данных показал, что изомеризация плоскоквадратных комплексов платины(II) может протекать не только в растворе, но и при нагревании в твердой фазе [4, 5]. Описано также несколько примеров применения термической изомеризации в качестве метода синтеза *транс*-дихлоридных комплексов платины(II) с пиразолами [6] и нитроимидазолами [7]. Однако в первую очередь внимание к изучению термической стабильности и изомеризации плоскоквадратных комплексов платины обусловлено проявляемой ими высокой противоопухолевой активностью и существенным различием в механизмах действия *цис*- и *транс*-изомеров [8].

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение термической стабильности *цис*- и *транс*- комплексных дихлоридов платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами, их способности к термической изомеризации, а также возможности использования данного процесса для синтеза и идентификации геометрических изомеров в ряду тетразолсодержащих комплексов платины(II).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Комплексы хлорида платины с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами *цис*-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и *транс*-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (L = 5-амино-1-метилтетразол (1-МАТ), 5-амино-1-фенилтетразол (1-ФАТ), 5-амино-2-метилтетразол (2-МАТ), 5-амино-2-*трет*-бутилтетразол (2-ТБАТ), 1-(2-гидроксиэтил)тетразол (1-ГЭТ)) синтезировали, как описано ранее [3]. Содержание платины в комплексах определяли методом эмиссионного спектрального анализа на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Liberty Series II фирмы «Varian Optical Spectroscopy Instruments». Индивидуальность продуктов контролировали хроматографически на жидкостном хроматографе Agilent 1200, оборудованном детектором на основе диодной матрицы и колонкой Zorbax-NH<sub>2</sub> (150×4,6 мм размер частиц 5 мкм). Хроматографирование проводили при следующих условиях: подвижная фаза — вода : ацетонитрил (10 : 90), скорость подачи подвижной фазы 1 см<sup>3</sup>/мин, температура колонки 30 °С, детектирование при длине волны 220 нм. ИК-спектры в области частот 4000—400 см<sup>-1</sup> снимали на спектрометре IR «Thermo Avatar 330» фирмы «Nicolet» в кюветах из SiC. ИК-спектры в области частот 400—50 см<sup>-1</sup> снимали на спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH» между полиэтиленовыми окнами. Комплексный термический анализ комплексов проводили на совмещенном термическом анализаторе «STA 449» фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Навески образцов не более 15—20 мг нагревали в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 30—800 °С со скоростью 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (CuK<sub>α</sub> излучение, Ni-фильтр).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований было найдено (рис. 1—3), что полученные комплексы являются термически устойчивыми соединениями, разложение которых начинается при температурах превышающих 200 °С. Разложению комплексов 1-ГЭТ предшествует эндотик плавления (рис. 1), а комплексные соединения N-замещенных 5-аминотетразолов разлагаются без плавления. Ком-

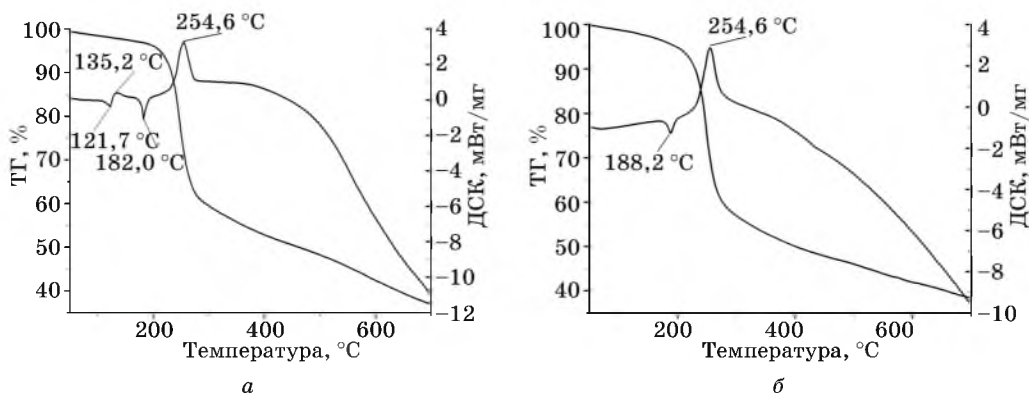


Рис. 1. Кривые комплексного термического анализа комплексов *цис*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (а) и *транс*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (б)

плексы 1-замещенных 5-аминотетразолов разлагаются в экзотермическом режиме (рис. 2), а разложение комплексов 2-замещенных производных происходит в две стадии, первая из которых является эндотермической (рис. 3). Масса остатка после разложения комплексов соответствует содержанию в них платины.

Сравнение представленных на рисунках 1—3 кривых комплексного термического анализа *цис*- и *транс*-изомерных комплексов показывает, что на кривых ДСК *цис*-изомерных комплексов в области 120—200 °С присутствуют дополнительные эндо- и экзотермические пики, наличие которых может быть использовано для определения конфигурации получаемых комплексных соединений. Для установления природы наблюдаемых превращений состав и строение продуктов, полученных при нагревании *цис*-изомерных комплексов, были изучены при помощи ряда физико-химических методов, включая хроматографию, ИК-спектроскопию в области 4000—50 см<sup>-1</sup> и рентгенофазовый анализ.

При рассмотрении кривых ДСК *цис*-изомеров вместе с данными ТГ видно, что в случае комплекса *цис*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> как эндотермический, так и экзотермический процессы происходят без потери массы (рис. 1, а). Сопоставление хроматограмм исходного комплекса *цис*-строения и продуктов, полученных при

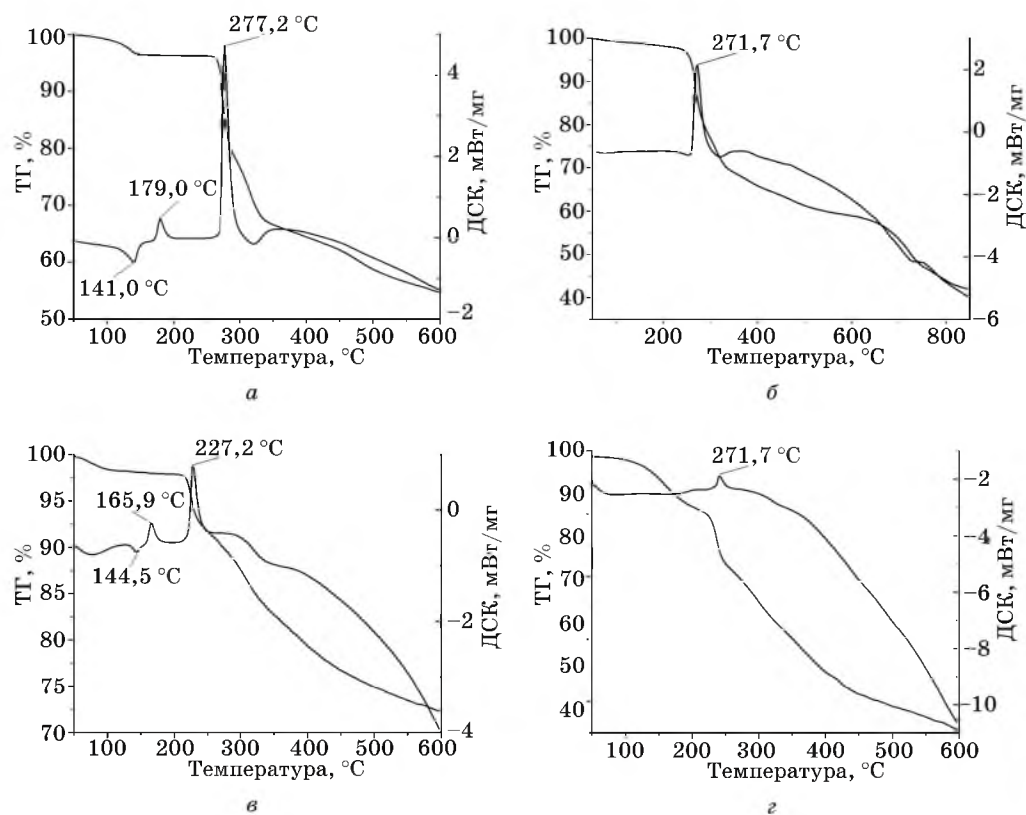


Рис. 2. Кривые комплексного термического анализа комплексов хлорида платины(II) с 1-замещенными 5-аминотетразолами *цис*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (а), *транс*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (б), *цис*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (в) и *транс*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (г)



его нагревании до 110 и 150 °С соответственно, с хроматограммой *транс*-изомерного комплекса (рис. 4) указывает на протекание процесса изомеризации. С учетом литературных данных [5] эндотермический и экзотермический эффекты на кривой ДСК комплекса *цис*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> были отнесены соответственно к плавлению *цис*-изомера (121—122 °С) и его изомеризации с образованием комплекса *транс*-строения и кристаллизацией последнего (135—136 °С).

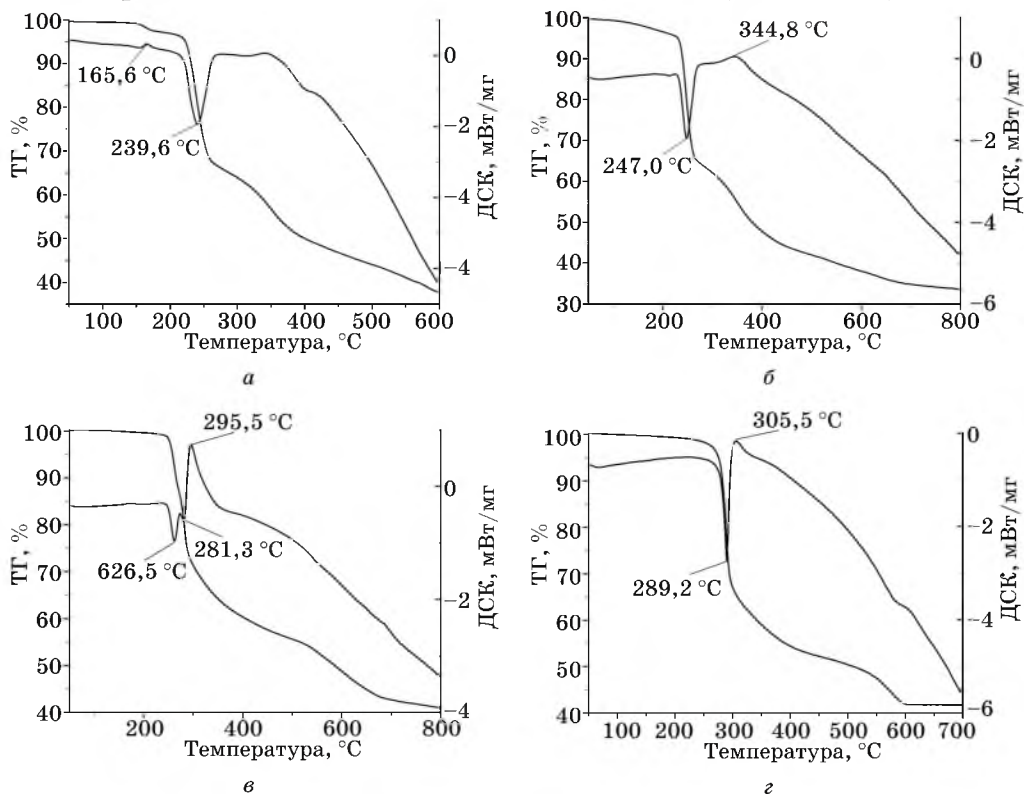


Рис. 3. Кривые комплексного термического анализа комплексов хлорида платины(II) с 2-замещенными 5-аминотетразолами *цис*-Pt(2-ТБАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O (а), *транс*-Pt(2-ТБАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (б), *цис*-Pt(2-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (в) и *транс*-Pt(2-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (г)

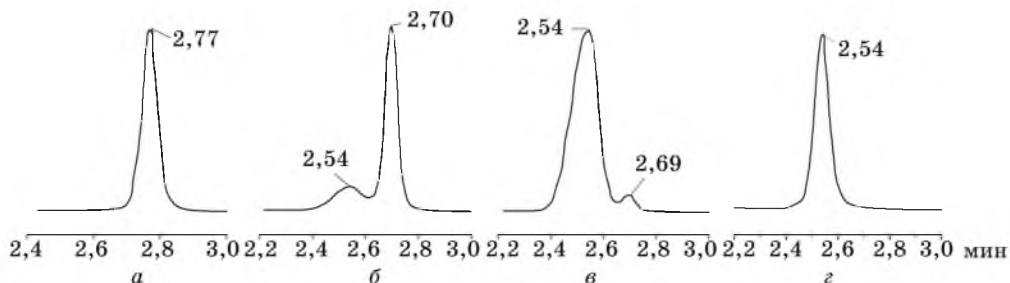


Рис. 4. Хроматограммы комплексов *цис*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (а), продуктов, полученных при его нагревании до 110 °С (б) и 150 °С (в), и *транс*-Pt(1-ГЭТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (г)

В случае комплекса *цис*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (рис. 2, а) первый пик при 141—142 °С сопровождается небольшой потерей массы образца (4 %) и, вероятно, соответствует потере одной молекулы кристаллизационной воды, что согласуется с эндотермическим эффектом данного процесса. Второе, экзотермическое, превращение (179—180 °С) происходит без потери массы и в соответствии с данными рентгенофазового анализа было отнесено к процессу *цис/транс*-изомеризации. Так, на рис. 5 видно, что рентгенограмма продукта, полученного при нагревании исходного комплекса *цис*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O до 200 °С, совпадает с таковой для комплекса *транс*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, изоструктурного полученному ранее комплексу хлорида палладия(II), строение которого подтверждено методом РСА [9].

Аналогичные превращения наблюдаются на кривых комплексного термического анализа комплекса *цис*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (рис. 2, в). На первом этапе при 144—145 °С происходит удаление молекулы воды, а на втором (165—166 °С) изомеризация комплекса, что подтверждается данными длинноволновой ИК-спектроскопии (рис. 6), согласно которым в спектре продукта, полученного при нагревании исходного комплекса до 200 °С, исчезает удвоение полосы поглощения в области 315—330 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентному колебанию связи Pt—Cl. Важно отметить, что в последнем случае термическая изомеризация является наиболее удобным методом получения комплекса *транс*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, поскольку при получении его в растворе выделить продукт в твердом состоянии оказывается практически невозможным.

В случае комплекса *цис*-Pt(2-ТБАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O (рис. 3, а) на кривой ДСК наблюдается едва заметный экзотермический пик при 165—166 °С, сопровождаю-

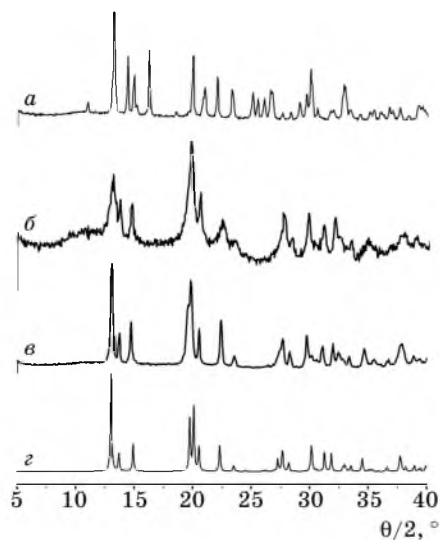


Рис. 5. Рентгенограммы комплекса *цис*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (а), продукта, полученного при его нагревании до 200 °С (б), *транс*-Pt(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (в) и *транс*-Pd(1-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (з)

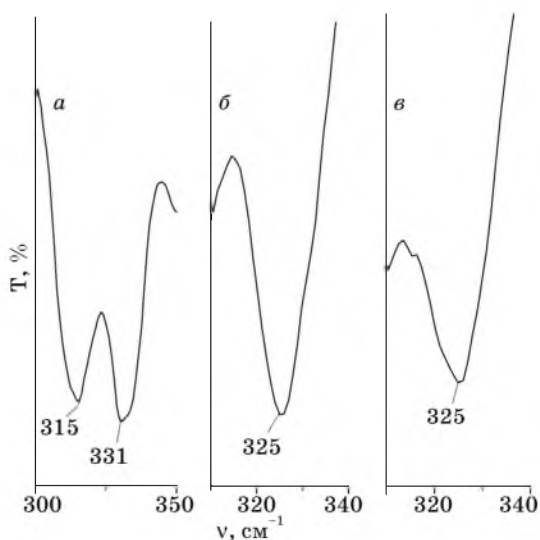


Рис. 6. ИК-спектры комплексов *цис*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (а), продукта, полученного при его нагревании до 200 °С (б), и *транс*-Pt(1-ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (в)

щийся убылью массы около 2 %. Наиболее вероятным объяснением данного эффекта является предположение об одновременном протекании двух процессов с противоположными по знаку тепловыми эффектами, а именно эндотермического процесса удаления кристаллизационной воды и изомеризации с выделением тепла, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, указывающими на изоструктурность продукта, образующегося при нагревании исходного *цис*-изомерного комплекса до 190 °С, и комплекса *транс*-Pd(2-ТБАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, структура которого была установлена с помощью РСА [10].

Последний из изученных нами комплексов *цис*-строения *цис*-Pt(2-МАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> оказался значительно более устойчивым по отношению к процессу изомеризации. Отличия между кривыми термического анализа *цис*- и *транс*-изомеров комплексов 2-МАТ проявляются непосредственно перед началом процесса разложения (рис. 3, в). Причины такой устойчивости данного комплекса пока не ясны. Возможно, это связано с отсутствием у данного комплекса предваряющих разложение этапов плавления либо удаления растворителя, которые могли бы инициировать процесс изомеризации.

Следует подчеркнуть, что явление термической изомеризации представляет собой скорее исключение, чем правило, среди дихлоридных комплексов платины(II) с азотсодержащими лигандами, т. к. большинство из них разлагается прежде чем достигает температуры, необходимой для протекания процесса изомеризации. В то время как термическая изомеризация бромидных и йодидных комплексов представляет собой достаточно распространенное явление [4, 5], изомеризация *цис*-дихлоридных комплексов до сих пор описана всего лишь на нескольких примерах: в первую очередь самого цисплатина [5], а также нескольких комплексов пиразолов [6], 5-нитроимидазолов [7] и пиколинов [11].

Интересно отметить, что, как и в случае выше указанных соединений, устойчивость *цис*-изомеров изученных нами тетразолсодержащих комплексов платины(II) к термической изомеризации согласуется с их устойчивостью к изомеризации в растворе. Так, единственным комплексом *цис*-строения, перекристаллизация которого не приводит к его полной изомеризации с образованием *транс*-изомера, является комплекс 5-амино-2-метилтетразола [3]. Таким образом, полученные данные в сочетании с литературными сведениями позволяют предположить наличие взаимосвязи между устойчивостью *цис*-изомерных комплексов платины с азотсодержащими гетероциклами к изомеризации в растворе и твердой фазе, что в дальнейшем может оказаться полезным для предсказания стабильности новых соединений, в том числе при создании комплексов с противоопухолевой активностью.

## ВЫВОДЫ

1. В инертной атмосфере *цис*-плоскоквадратные комплексы хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами при 120—200 °С претерпевают превращение с образованием соответствующих *транс*-изомеров. Процесс изомеризации фиксируется на кривых комплексного термического анализа в виде экзотермических пиков без потери массы, что позволяет применять данные термического анализа наряду с другими физико-химическими методами для идентификации геометрических изомеров в ряду тетразолсодержащих комплексов платины(II).

2. Термическая изомеризация тетразолсодержащих комплексов хлорида платины(II) может использоваться в качестве препаративного метода синтеза комплексов *транс*-строения из их *цис*-изомеров.

3. Результаты исследования термической изомеризации тетразолсодержащих комплексов хлорида платины в твердой фазе согласуются с полученными ранее данными об их устойчивости к изомеризации в растворе и в дальнейшем могут найти применение для прогнозирования такой устойчивости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 569—603.
2. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 3—29.
3. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2009. Вып. 5. С. 192—200.
4. Anderson G. K., Cross R. J. // Chem. Soc. Rev. 1980. Vol. 9. P. 185—215.
5. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
6. Хрипун А. В., Хаука М., Кукушкин В. Ю. // Известия Академии наук. Сер. хим. 2006. С. 242—249.
7. Macdonald F. M., Sadler P. J. // Polyhedron. 1991. Vol. 10. P. 1443—1448.
8. Natile G., Coluccia M. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 216—217. P. 383—410.
9. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 119—125.
10. Voitekovich S. V., Serebryanskaya T. V., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. // Polyhedron 2009. Vol. 28. P. 3614—3623.
11. Иванова М. И. // Журн. неорг. хим. 1957. Т. 11. С. 1318—1323.

УДК 541.49 + 547.796.1

М. М. ДЕГТЯРИК, А. П. МОСАЛКОВА, Д. А. КОТИКОВ,  
П. Н. ГАПОНИК, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ

## СИНТЕЗ, СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФЕНИЛМЕТАНА И ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Интерес к комплексам переходных металлов, особенно меди(II), с производными тетразола обусловлен тем, что эти соединения обладают рядом специфических свойств, связанных с природой металла и тетразольного лиганда, что делает их уникальными объектами для теоретических исследований [1, 2] и практического применения [3, 4]. Успехи, достигнутые в последнее время в синтезе производных тетразола [5], а также их комплексных соединений (КС) [6] инициировали всестороннее изучение их физико-химических свойств. В то же время сведения о синтезе и свойствах биядерных N-замещенных тетразолов весьма ограничены, несмотря на их склонность к образованию 1-, 2-, и 3d-металлосодержащих структур [7].

Целью настоящей работы является синтез новых биядерных N-монозамещенных тетразолов и их КС с солями меди(II), а также изучение состава и физико-химических свойств выделенных в твердую фазу комплексов.

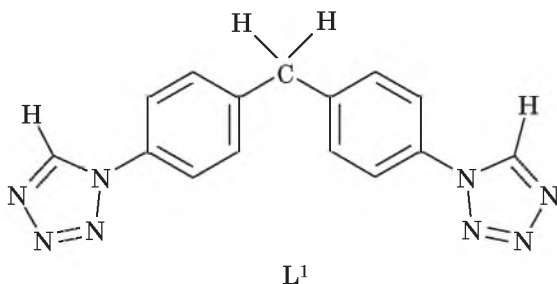
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза КС применяли кристаллогидраты солей —  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также растворители — спирты (метилловый, этиловый), ацетонитрил. Реагенты и растворители использовались квалификации не ниже ч., которые при необходимости дополнительно очищали по общепринятым методикам [8].

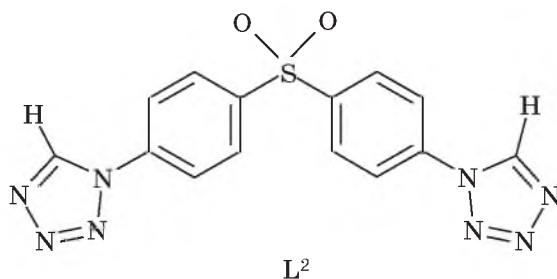
Содержание меди(II) в комплексах определяли методом косвенного иодометрического титрования, а хлорид-ионов — методом обратного титрования по Фольгарду [9]. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ ) записывали на спектрофотометре «Thermo Avatar 330» производства фирмы «Nicolet». Длинноволновые спектры (область  $50\text{—}400\text{ см}^{-1}$ ) исходных тетразолов и комплексных соединений регистрировали на приборе «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH». Термический анализ проводили на термическом анализаторе «STA 449» производства фирмы NETZSCH в атмосфере азота.

**Синтез лигандов.** К суспензии 0,1 моль 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'-диаминодифенилсульфона и 14,3г (0,22 моль)  $\text{NaN}_3$  в  $88\text{ см}^3$  (0,6 моль) триэтилортоформиата при перемешивании добавляли 96 г (1,6 моль) ледяной уксусной кислоты и смесь нагревали, перемешивая, на кипящей водяной бане в течение 3 ч. По окончании процесса реакцию смесь смешивали с  $1000\text{ см}^3$  5 %-й  $\text{HCl}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

4,4'-Ди(тетразол-1-ил)дифенилметан ( $L^1$ ). Выход 29,8 г (98 %),  $T$  разл.  $221\text{ }^\circ\text{C}$  (без плавления). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.),  $\text{DMCO-D}_6$ : 4,17 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7,70 (м, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10,03 (с, 1H, CH). Найдено: С 59,38 %; Н 3,80 %; N 36,59 %.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8$ . Вычислено: С 59,21 %; Н 3,95 %; N 36,84 %.



4,4'-Ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфон ( $L^2$ ). Выход 32,2 г (91 %),  $T$  разл.  $235\text{ }^\circ\text{C}$  (без плавления). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.),  $\text{DMCO-D}_6$ : 8,23 (м, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10,18 (с, 1H, CH). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ). Найдено: С 47,17 %; Н 2,90 %; N 31,51%; Hg 44,36 %.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено: С 47,46 %; Н 2,82 %; N 31,64 %.



**Синтез комплексных соединений.** Комплексные соединения 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметана  $CuL^1Cl_2$ . В 30 см<sup>3</sup> смеси  $CH_3CN : MeOH = 2 : 1$ , нагретой до 50 °С, растворяли 0,61 г (0,002 моль)  $L^1$  и при перемешивании добавляли 0,17 г (0,001 моль)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , растворенной в 5 см<sup>3</sup> метилового спирта, нагретого до 50 °С. Комплекс образуется сразу же при добавлении раствора соли. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50—55 °С в течение 0,5 ч, медленно охлаждали и фильтровали. Комплекс промывали на фильтре охлажденной исходной смесью растворителей и сушили на воздухе.

Таблица 1

Выход, состав и элементный анализ комплексных соединений  $Cu(II)$  с  $L^1$  и  $L^2$

Комплекс	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cu	Cl	Cu	Cl
$Cu(L^1)Cl_2$	98	зеленый	14,9	16,3	14,5	16,0
$Cu(L^1)(NO_3)_2$	88	голубой	12,7	—	12,9	—
$Cu(L^1)_2(BF_4)_2$	79	светло-голубой	7,3	—	7,5	—
$Cu(L^2)Cl_2$	95	светло-зеленый	12,7	13,8	12,9	14,2
$Cu(L^2)_3(NO_3)_2$	78	светло-голубой	5,3	—	5,1	—
$Cu(L^2)_2(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$	85	светло-голубой	6,1	—	6,4	—

$CuL^1(NO_3)_2$ . Раствор 0,12 г (0,0005 моль)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  в 5 см<sup>3</sup> метилового спирта, нагретый до 50—55 °С, добавляли при перемешивании к подогретому до такой же температуры раствору 0,15 г (0,0005 моль)  $L^1$  в 20 см<sup>3</sup>  $CH_3CN$ . Твердая фаза комплекса начинает образовываться после добавления 2/3 объема раствора соли. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 0,5 ч, охлаждали и фильтровали. Комплекс промывали на фильтре охлажденным метиловым спиртом и сушили на воздухе.

$Cu(L^1)_2(BF_4)_2$ . В 50 см<sup>3</sup>  $CH_3CN$ , нагретого до 55—60 °С, растворяли 0,3 г (0,001 моль)  $L^1$  и при перемешивании добавляли раствор 0,17 г (0,0005 моль)  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  в 5 см<sup>3</sup> того же растворителя. Комплекс начинает образовываться сразу же при сливании растворов. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60 °С в течение 1 ч, затем охлаждали, фильтровали, промывали на фильтре этиловым спиртом и сушили на воздухе.

Комплексные соединения 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона  $CuL^2Cl_2$ . К раствору 0,35 г (0,001 моль)  $L^2$  в смеси  $MeOH : CH_3CN = 10 : 1$ , нагретому до

60 °С, добавляли при перемешивании нагретый до 60 °С раствор 0,51 г (0,003 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 10 см<sup>3</sup> смеси этих же растворителей. При сливании растворов сразу же образуется комплекс. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, охлаждали, фильтровали и промывали на фильтре метиловым спиртом. Сушили на воздухе.

$\text{Cu}(\text{L}^2)_3(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Нагретый до 35—45 °С раствор 0,0004 моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,097 г) или  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,14 г) в 10 см<sup>3</sup> смеси  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{MeOH} = 3 : 1$  добавляли при интенсивном перемешивании к нагретому раствору 0,43 г (0,0012 моль)  $\text{L}^2$  в 30 см<sup>3</sup> этой же смеси растворителей. Реакционную смесь перемешивали при 35—45 °С в течение 1 ч. Комплексы образовывались в течение двух недель выдерживания реакционных смесей при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку изученные 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметан ( $\text{L}^1$ ) и 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфон ( $\text{L}^2$ ) при комнатной температуре имеют низкую растворимость в некоординирующихся растворителях, взаимодействие их с кристаллогидратами хлорида, нитрата и тетрафторбората меди(II) проводили в условиях, исключающих кристаллизацию лиганда и соли металла из реакционной среды. Для синтеза комплексов воспроизводимого состава с достаточно высоким выходом применяли в качестве растворителей ацетонитрил, метиловый и этиловый спирты или же их смеси. В отличие от моно- или дизамещенных тетразолов [6, 10], при синтезе КС которых возможно применение нерастворенного кристаллогидрата исходной соли, в случае синтеза комплексов  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  исходная соль обязательно растворялась и перед смешиванием исходных реагентов их растворы предварительно нагревались. Использование нерастворимых кристаллогидратов исходных солей в некоторых случаях провоцирует временную кристаллизацию лиганда и приводит к выделению КС неопределенного состава. В то же время при добавлении подогретых растворов солей меди(II) к раствору лиганда как в случае  $\text{L}^1$ , так и  $\text{L}^2$  комплекс в виде твердого осадка образуется практически сразу же при смешивании исходных реагентов. Следует отметить, что реакционная смесь  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{L}^2$  при соотношениях медь : лиганд от 1 : 1 до 1 : 3 в смеси  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{EtOH}$  (3 : 1) представляет собой гомогенную, устойчивую длительное время даже при нагревании систему, из которой конечный продукт выделяют путем медленной концентрации исходной смеси в течение примерно 14 дней на воздухе при комнатной температуре. При этом состав КС и выход конечного продукта (табл. 1) определяется в основном анионом соли и природой лиганда. Так, в случае хлорида  $\text{Cu}(\text{II})$  комплексы состава  $\text{CuLCl}_2$ , где  $\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$ , с достаточно высоким выходом (табл. 1) получены для обоих лигандов независимо от соотношения исходных реагентов и растворителя. Независимо от соотношения взятых в реакцию нитрата меди(II) и  $\text{L}^1$  (1 : 1÷1 : 3) и природы растворителя также образуется комплекс  $\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2$ . В случае нитрата меди(II) и  $\text{L}^2$  только при соотношении  $\text{Cu} : \text{L}^2 = 1 : 3$  и выше в смеси  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{EtOH}$  (3 : 1) синтезирован комплекс, содержащий три молекулы лиганда, в то время как при соотношениях металл : лиганд 1 : 1 или 1 : 2 образуется смесь КС различного состава.

Как показали исследования, при взаимодействии изученных лигандов с тетрафторборатом меди(II) состав КС не определяется соотношением акцептор : лиганд или природой соответствующего тетразола и растворителя, так как при смешении исходных реагентов в смеси различных растворителей образуется устойчивая гомогенная система. Из этой системы конечный продукт кристаллизуется в твердую фазу в течение 10—14 дней. Очевидно, это связано с тем, что в  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  молекулы воды довольно прочно координированы центральным атомом [11], и выделение КС в твердую фазу определяется дегитратацией исходного аквакомплекса. Попытки выделить КС тетрафторбората меди(II) иного состава, чем 1 : 2, несмотря на варьирование соотношения  $\text{Cu} : \text{L} = (1:1\div 1:3)$ , а также других условий реакции не увенчались успехом.

Как правило, все синтезированные комплексы двухвалентной меди выделены в виде кристаллических соединений, не изменяющихся длительное время при хранении в обычных условиях на воздухе. Рентгенофазовое исследование показало, что изученные КС являются индивидуальными соединениями, которые, согласно базе порошковых данных PDF [12], не содержат примесей солей металлов, а также свободного лиганда.

Анализ средней области ИК-спектров (4000—400  $\text{cm}^{-1}$ ) свободных лигандов и их комплексов показывает, что наибольшие изменения при комплексообразовании претерпевают области валентных колебаний связи С(5)-Н тетразольного цикла, а также валентных и валентно-деформационных связей тетразольных и фенильных фрагментов (табл. 2, 3). Из данных, представленных в табл. 2, следует, что при координации  $\text{L}^1$  ионом меди происходит смещение и перераспределение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  всех ароматических циклов, входящих в состав лиганда. Однако необходимо отметить, что если полоса поглощения  $\nu(\text{CH})$  тетразольных циклов смещается исключительно в высокочастотную область и  $\Delta\nu$  этого смещения может достигать  $> 20 \text{ cm}^{-1}$ , то смещение аналогичных полос поглощения фенильных колец происходит в низкочастотную область. При этом низкочастотное смещение одной из полос поглощения  $\nu(\text{CH})$  фенильных колец превышает  $30 \text{ cm}^{-1}$ , в то время как вторая полоса  $\nu(\text{CH})$  характеризуется увеличением интенсивности с сохранением характерности по частоте.

В целом же подобное низко- или высокочастотное смещение  $\nu(\text{CH})$  ароматических циклов в ИК-спектрах изученных КС по сравнению со спектром свободного лиганда можно объяснить эффектом кристаллической упаковки, связанным с различным положением тетразольных циклов в координационном полиэдре, перераспределением электронной плотности при координации тетразольного лиганда, а также наличием или отсутствием водородных связей фрагмента С(5)-Н с анионом соли [13]. Подтверждением этому могут также служить изменения интенсивностей полос поглощения  $\sigma(\text{CH})_{\text{ф}}$  и скелетных колебаний связей С=C фенильных колец в спектрах комплексов в области 1600—1700  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2).

Следует также отметить, что в ИК-спектрах  $\text{L}^1$  и его КС хорошо идентифицируется полоса деформационных колебаний связи С—Н метиленовой группы ( $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ ), которая в спектрах комплексов сохраняет характерность по частоте, но изменяется по интенсивности, что может свидетельствовать об



изменении геометрии (положение отдельных фрагментов относительно друг друга) лиганда при его комплексообразовании. К сожалению, в связи с ограниченной растворимостью лиганда и комплексов, нам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для анализа их методом РСА.

Таблица 2

**Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах  
L<sup>1\*</sup> и его комплексов. Область 50—4000 см<sup>-1</sup>**

L <sup>1</sup>	CuL <sup>1</sup> Cl <sub>2</sub>	CuL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Отнесение
122 ср	105 ос	126 ср	126 с	-[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
	253 ср	263 ос	252 с, 273 ос	Cu-Nт
	283 ос, 299 с			Cu-Cl <sub>конц</sub>
		335 с, 344 с		Cu-ONO <sub>2</sub>
886 ср, 965 ср, 997 ос, 1038 с, 1091 ос	907 ср, 957 сл, 1003 ос, 1047 ср, 1084 ос	893 с, 964 сл, 1057 ср, 1088 ос	894 сл, 962 ср, 996 с, 1044 с	(ν, σ) <sub>т</sub>
		1025 с, 1014 с		ν(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
			341 ср	ν <sub>2</sub> (Cu-FBF <sub>3</sub> )
			1084 ос, 1005 ос	ν <sub>3</sub> (BF <sub>4</sub> )
			765 сл, 523 ос	N <sub>1</sub> и n <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> )
1122 осл	1113 ср	1118 ср	1120 ср	σ(CH <sub>2</sub> )
1176 с, 1196 ос, 1215 ос, 1280 осл	1178 с, 1217 с	1186 с, 1224 с, 1272 ос	1176 с, 1208 ос, 1238 осл, 1279 сл	(N, σ) <sub>т</sub> + (σ) <sub>ф</sub> σ(CH)
1302 осл, 1328 сл	1300 ср, 1341 сл	1296 ос	1301 осл, 1333 сл	(N-N)
1390 ср, 1441 ср, 1472 с	1371 осл, 1410 с, 1443 ср, 1490 с	1405 с, 1474 ос	1392 ср, 1440 ср, 1464 ос	N(N=N), ν(CN) + σ(CH)
1516 ос	1517 ос	1519 ос	1515 ос	ν(C=N)
1610 сл, 1641 сл, 1683 сл	1604 ср, 1643 осл, 1669 сл, 1688 осл	1604 ср, 1659 сл, 1697 осл	1598 сл, 1636 осл, 1662 сл, 1687 осл	σ(CH) <sub>ф</sub>
2865 осл, 2930 ср	2924 сл	2920 ср, 2939 сл	2854 ср, 2926 ср	ν(-CH <sub>2</sub> -)
3029 осл, 3073 ср	2959 ср, 3079 ос	2972 осл, 3077 с	2960 осл, 3100 с	ν(CH) <sub>ф</sub>
3116 ос	3119 сл	3130 ос	3141 с	ν(CH) <sub>т</sub>

\* Здесь и далее в таблицах и по тексту: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая; пл — плечо; ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, м — мостиковые, конц — концевые атомы хлора; т — тетраэдрический цикл, ф — фенил; Н — водородные связи.

Таблица 3

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах  $L^2$   
и его комплексов. Область 50—4000  $\text{см}^{-1}$

$L^2$	$\text{Cu}L^2\text{Cl}_2$	$\text{Cu}(L^2)_3(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(L^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
126 ос	135 с	102 ос	123 с	$[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{-SO}_2$
	255 ср	263 ср	252 ср	$\text{Cu-N}_T$
	305 ос			$\text{Cu-Cl}_M$
		321 ос		$\text{Cu-ONO}_2$
325 ср	336 ср	330 пл	322 сл	$\text{SO}_2$
			520 ср, 354 сл	$\text{N}_4$ и $\nu_2(\text{BF}_4)$
			1088 ос, 1000 с	$\nu_3(\text{BF}_4)$
		1024 ос, 1010 ос		$\nu(\text{NO}_3)_2$
869 ср, 957 сл, 993 с, 1035 ср, 1085 ос	890 сл, 998 с, 1043 сл, 1080 с	895 сл, 957 сл, 997ср, 1042 осл, 1090 ср	874 сл, 956 сл	$(\nu, \sigma)_T$
1108 ос, 1154 ос, 1185 ср, 1210 с, 1284 с	1107 с, 1153 ос, 1195 сл, 1219 ср, 1294 ос	1102 ср, 1150 ос, 1185 сл, 1216 ср, 1296 ос	1154 ос, 1204 сл, 1185 сл, 1224 ср, 1290 с	$(\nu, \sigma)_T + (\sigma)_\Phi$
1310 ос, 1331 с	1320 с, 1371 осл	1327 ср	1312 ср	(N-N)
1392 с, 1436 сл, 1464 с, 1505 с	1400 ср, 1445 сл, 1474 ср, 1509 ос	1394 ср, 1461 ос, 1503 ср	1395 ср, 1443 осл, 1462 ср, 1506 ос	$\text{N}(\text{N}=\text{N}),$ $\nu(\text{CN}) + \sigma(\text{CH})$
1594 с	1592 с	1592 с	1592 ос	$\nu(\text{C}=\text{N})$
			1626 ср	$\sigma(\text{HOH})$
1626 осл, 1687 ср	1641 осл, 1661 сл	1631осл, 1661сл		$\sigma(\text{CH})_{\text{н}}$
2980 осл, 3019 сл, 3082 с	2950 сл, 2984 ср, 3039 ср	2913 сл, 2982 осл, 3021 осл	2914 сл, 2984 сл, 3076 ср	$\text{N}(\text{CH})_\Phi$
3133 ос	3102 с, 3121 с	3105 с, 3138 ср	3108 ср, 3177 сл	$\nu(\text{CH})_T$
			3607 ср, 3532 сл	$\nu(\text{HOH})$

В ИК-спектрах комплексов  $L^1$  по сравнению со спектром свободного лиганда наибольшие изменения наблюдаются в области валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла 886—1091  $\text{см}^{-1}$  и, как неоднократно отмечалось нами [13—16], наблюдаемая перестройка спектроскопической картины в этой области при переходе от свободных лигандов к их комплексам свидетельствует об участии тетразольного цикла в образовании координационной связи.

Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что при координации 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона ионом меди(II) наблюдаются изменения, аналогичные полученным для  $L^1$  и его КС. Однако необходимо отметить некоторые отличия в ИК-спектрах комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $L^2$  от описанных выше. Во-первых, полоса поглощения  $\nu(\text{CH})_T$  в спектрах в КС  $L^2$  расщепляется

на две компоненты, одна из которых смещается до  $25 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот, вторая — исключительно в высокочастотную область. Подобную картину в спектрах изученных комплексов  $L^2$  можно объяснить различным положением тетраэдрических циклов в координационном полиэдре и отличием в длине связей  $\text{Cu}-\text{N}_T$ . Во-вторых, в области валентных и деформационных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  фенильных циклов отмечены трудно объяснимые изменения этих колебаний по частоте с одновременным перераспределением интенсивностей полос поглощения.

В спектрах комплексов  $\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{L}^2)_3(\text{NO}_3)_2$  хорошо идентифицируются полосы поглощения  $\nu(\text{NO}_3)$ , положение и интенсивность которых (табл. 2, 3) могут свидетельствовать о координации этих групп центральным атомом [17]. В длинноволновой области ИК-спектров этих соединений также отмечены полосы поглощения  $\nu(\text{Cu}-\text{ONO}_2)$  сильной или очень сильной интенсивности.

В ИК-спектрах КС состава  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$  и  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются полосы сильной интенсивности колебаний  $\nu_4(\text{BF}_4)$  при  $\sim 523$  и  $520 \text{ см}^{-1}$ , а также интенсивные полосы колебаний  $\nu_3(\text{BF}_4)$  выше  $1000 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2, 3). Кроме того, в ИК-спектрах комплексов регистрируются полосы поглощения координированных (колебания  $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) анионов  $\text{BF}_4$ . В спектрах комплекса  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$  при этом наблюдается тенденция к дополнительному расщеплению  $\nu_3$ , в то время как в спектрах  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  эта область маскируется поглощением группы  $\text{SO}_2$  лиганда. Следует отметить, что в длинноволновой области ИК-спектров КС тетрафторбората меди(II) с  $L^1$  и  $L^2$  появляются полосы поглощения деформационных симметричных колебаний ( $\nu_2$ ) аниона  $\text{BF}_4$ , которые становятся активными в спектре КС при образовании связи  $\text{Cu} \cdots \text{F}$  [18].

Наличие новых полос поглощения в спектрах комплексов, отсутствующих в спектрах исходных тетраэдрических лигандов, дает возможность предположить, что эти частоты обусловлены колебаниями связей металл-лиганд. Полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$  проявляются в спектрах изученных КС меди(II) в области  $273-252$  в случае  $L^1$  и  $263-252 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $L^2$ . Полосы поглощения некоординированных тетраэдролсодержащих лигандов в этой области спектра отсутствуют. Следует отметить, что только в ИК-спектре комплекса  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$  полоса поглощения  $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$  расщепляется на две компоненты, что, очевидно, можно связать с различной длиной связи  $\text{Cu}-\text{N}_T$  в координационном полиэдре. В спектрах остальных КС как  $L^1$ , так и  $L^2$  полосы поглощения  $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$  проявляются в виде синглета.

В спектре комплекса хлорида  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $L^1$  появляются интенсивные полосы поглощения, положение и интенсивность которых позволяют идентифицировать их как валентные колебания мостиковых связей медь-галоген  $\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_m)$ . В длинноволновой области ИК-спектра соединения  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  валентные колебания связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$  фиксируются в виде полосы поглощения очень сильной интенсивности при  $305 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для колебаний концевых атомов хлора [14, 19].

При нагревании изученных лигандов  $L^1$  и  $L^2$  и их КС в динамическом режиме в атмосфере азота термодеструкция протекает, как правило, без плавления в экзотермическом режиме в одну стадию. Максимумы экзоэффектов температуры разложения изученных образцов представлены в табл. 4. Как следует из представленных в табл. 4 данных,  $L^2$  и его комплексы разлагаются при

более высоких температурах, что обусловлено наличием прочных водородных связей в этих соединениях. Максимальная потеря массы всех изученных образцов при нагревании их в динамическом режиме до 500 °С обусловлена термодеструкцией органической составляющей комплексов и удалению ее из зоны нагревания. Согласно данным, представленным в сообщениях [20, 21], термолит комплексов с выделением тепла обусловлен деструкцией энергоемкого тетразольного цикла. Конечным продуктом термолита могут быть металлы или продукты их термопревращения.

Таблица 4

Данные термического разложения L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> и их комплексных соединений

Соединение	Температура максимума экзотермического эффекта, °С	Потеря веса, %
L <sup>1</sup>	221	30
CuL <sup>1</sup> Cl <sub>2</sub>	203	45
CuL <sup>1</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	216	43
Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	240	50
L <sup>2</sup>	235	52
CuL <sup>2</sup> Cl <sub>2</sub>	238	55
Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	233	42
Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	239	44

Таким образом, исследовано поведение нового типа тетразолсодержащих лигандов — 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметана и 4,4-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона — в реакциях комплексообразования в среде органических растворителей с солями меди(II). По разработанным методикам синтезирован, выделен в твердую фазу и физико-химическими методами определен состав и некоторые свойства ряда ранее не описанных комплексов. На основании данных ИК-спектроскопии обсуждается способ координации изученных лигандов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 6. С. 569—603.
2. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Изб. Тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 353—381.
3. Илюшин М. А., Целинский И. В. // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45, № 1. С. 72—78.
4. Островский В. А., Колдобский Г. И. // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41, № 2. С. 84—98.
5. Гапоник П. Н. N-замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. Минск, 2000. 317 с.
6. Дегтярик М. М. Синтез, физико-химические свойства и строение комплексных соединений солей меди(II) с N-монозамещенными тетразолами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; 02.00.01. Минск, 2004. 133 с.
7. Grunert M., Thesis Ph. D. Vienna University of Technology, Vienna, 2002.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437—445.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т. 2. М.: Изд-во «Химия», 1970. С. 324—325; С. 338—346.

10. Мосалкова А. П., Богатиков А. Н., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162—168.
11. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. // Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука. 1990. С. 59.
12. Powder Diffraction File. JCPDS Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. С. 5—209.
13. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. и др. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 23—26.
14. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
15. Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 6—12.
16. Serebryanskaya T. V., Matulis Vadim E., Lyakhov A. S. et al. // Heteroatom Chemistry. 2010. Vol. 21, № 1. P. 24—34.
17. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 4. С. 587—592.
18. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10—12.
19. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 3—6.
20. Лейчык С. У., Дзягярыйк М. М., Гапонік П. М. і інш. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 6. С. 61—64.
21. Ивашкевич О. А., Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Балабанович А. И. // Избр. тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 337—352.

УДК 541.6.678

А. И. ГЛОБА, Э. Т. КРУТЬКО

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Полиимиды — это большой класс полимеров, которые имеют комплекс ценных свойств, включающий высокую ( $> 400$  °С) термостойкость, химическую и радиационную стойкость, механические и электрофизические свойства в уникально широком температурном интервале, простирающемся от криогенных температур до 350—400 °С. Чаще всего эти полимеры получают по так называемой двухстадийной схеме, при которой сначала получают форполимер — полиамидокислоту (ПАК), а затем реакцией термической имидизации (плавным нагревом в инертной атмосфере или в вакууме до 300—350 °С) или химической имидизацией превращают в полиимид.

Получаемая на первой стадии ПАК является гидролитически нестабильным соединением, растворимым в апротонных амидных растворителях, склонным

к гелеобразованию. Пленки, покрытия и др. изделия из ПАК ценных практических свойств не имеют.

Превращение форполимера в полиимид и приобретение полимером комплекса присущих ему упомянутых выше ценных свойств происходит на втором этапе процесса, который при использовании высокотемпературной твердофазной циклизации проводится после нанесения форполимера на изделие, в котором он используется в том или ином функциональном качестве, поскольку при этом полимер теряет, как правило, растворимость в органических растворителях.

Высокотемпературная циклизация ПАК применяется при производстве так называемых самонесущих полиимидных пленок, при изготовлении электроизоляции в электротехнических изделиях. Такая циклизация не может быть использована при производстве ряда микрoeлектронных изделий, особенно на основе такого полупроводникового материала как арсенид галлия, потому что воздействие высокой температуры приводит к деградации свойств этого материала.

Существенным недостатком метода термической имидизации в твердой фазе является уменьшение (хотя и обратимое) молекулярной массы. Это отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных технологических стадиях. Снижение молекулярной массы обусловлено обратимым распадом полиамидокислоты и сильной зависимостью констант равновесия процесса имидизации от температуры [1].

Процесс высокотемпературной твердофазной имидизации ПАК нельзя считать рациональным и по причине больших энергозатрат на его осуществление.

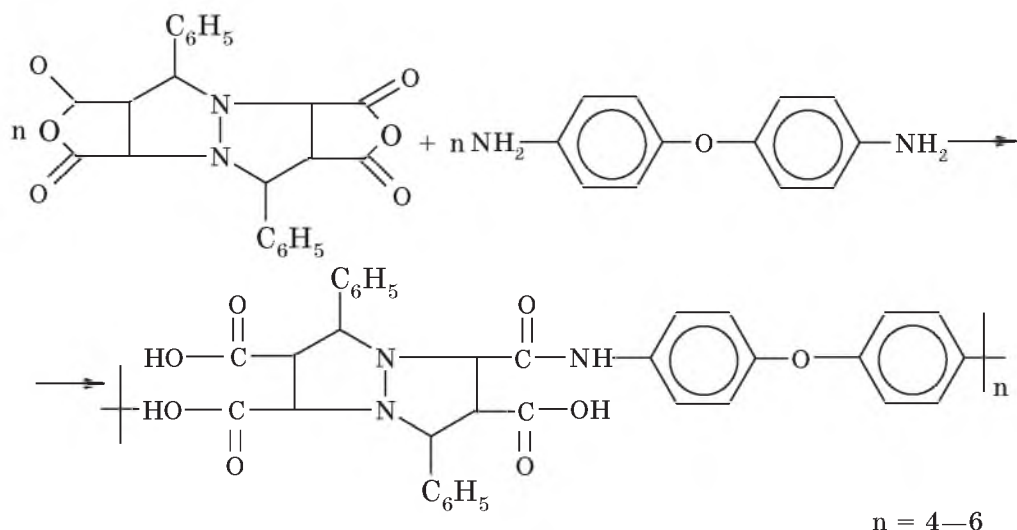
Для того чтобы избежать всех перечисленных недостатков, необходимы более мягкие методы превращения полиамидокислоты в полиимид. Очень перспективным способом превращения форполимеров в полиимиды является так называемая химическая имидизация, при которой отщепление воды в каждом элементарном звене ПАК, сопровождающееся образованием пятичленного имидного цикла, происходит под воздействием водоотнимающего реагента — уксусного ангидрида, смешанного с бензолом и третичным амином, катализирующими этот процесс.

Цель данной работы — изучить возможность получения растворимых полиимидных пленкообразующих композиций химической имидизацией модифицированных ароматических ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного компонента объекта исследования использовали ПАК, синтезированную низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида по методике, описанной в [2].

В качестве модификатора ПАК использована олигоамидокислота (ОАК), полученная взаимодействием эквимолекулярных количеств 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидрида 4,8-дифенил-1,5-дiazобикарбон-3,3,0'-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты в диметилформамиде по схеме [3]:



Оценку совместимости ПАК и модификатора (ОАК) проводили с использованием табулированных значений энергии когезии и вандерваальсовых объемов атомов каждого типа в расчете на повторяющееся звено макромолекулы по методике, приведенной в [4].

Образцы модифицированных композиций получали введением в 13 %-й раствор ароматической ПАК в диметилформамиде ОАК в виде сухого вещества в количестве 3; 5; 7; 9; 12; 15; 20; 25 масс. % от содержания сухой ПАК в растворе.

Превращение композиции форполимера, состоящей из ПАК и ОАК, в полиимидную композицию осуществляли двумя способами: химическим и термическим. Химическую имидизацию проводили добавлением в исходный раствор имидизирующего состава при объемном соотношении компонентов 1 : 3 и времени перемешивания 2,5—3,0 ч. В качестве имидизирующего состава использовали уксусный ангидрид, бензол и 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, взятые в объемном соотношении 5 : 3 : 1. По истечении времени перемешивания имидизированную композицию осаждали в ацетон, полимер отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 70—75 °С в течение 1 ч. Термическую имидизацию композиции проводили с использованием предварительно полученных методом полива и высушенных пленок модифицированной ПАК при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 320 °С в инертной атмосфере в течение 2 ч.

Для изучения кинетики твердофазной термической имидизации образцы модифицированной ПАК, нанесенные на ИК-прозрачные кремниевые пластины, прогревали в циклизаторе в токе азота при температуре 170, 185 и 205 °С. В случае химической имидизации кинетику процесса изучали, контролируя время взаимодействия исследуемой композиции с имидизирующей смесью при 20, 35 и 50 °С, с последующей ее обработкой по описанной выше методике.

За ходом превращения композиции ПАК и ОАК в имидизированный продукт следили с помощью метода ИК-спектроскопии. Спектры поглощения тонких пленок (2,5—2,8 мкм) снимали на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101.

Глубину протекания этого процесса, характеризующуюся так называемой степенью имидизации ПАК ( $i$ ), которая показывает степень превращения о-карбоксамидных звеньев ПАК и модифицирующей ОАК в пятичленные имидные циклы, определяли по интенсивности пропускания излучения на полосе  $1380 \text{ см}^{-1}$ , характеристичных для валентных колебаний связи С—N в пятичленном имидном цикле. Время термо- и химической обработки фиксировали с точностью до  $\pm 2$  с. Степень имидизации рассчитывали по формуле:

$$i_{1380} = \frac{(T_{1380})_t}{(T_{1380})_0},$$

где  $(T_{1380})_t$  — текущее пропускание излучения на полосе  $1380 \text{ см}^{-1}$  при заданной температуре в течение времени  $t$ ;  $(T_{1380})_0$  — максимальное пропускание этого излучения, определенное для образцов полиимида, прогретых при  $320^\circ \text{C}$  в течение 15 мин.

Измерения значений  $(T_{1380})_t$  и  $(T_{1380})_0$  для каждой температуры и каждой продолжительности нагрева проводили не менее пяти раз. При этом относительная ошибка измерений не превышала 2 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе модифицирующих добавок необходимо учитывать не только химическое строение и свойства модификаторов, но и оценивать их совместимость с исходными полимерами. В связи с этим в настоящей работе был рассчитан параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$  по методике, описанной в работе [4]. Значения данного показателя для ПАК и ОАК составляют соответственно 21,89 и 21,38  $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{0,5}$ . Достаточно малое отличие расчетных значений параметров растворимости  $\delta$  позволило сделать предположение, что выбранный модификатор термодинамически совместим с ПАК, что впоследствии и подтвердилось на практике.

Как установлено экспериментально, модификатор хорошо совмещается с раствором модифицируемой ароматической ПАК и может быть введен в нее растворением при перемешивании в течение 2—2,5 ч в количестве до 20 масс. % от содержания сухой ароматической ПАК с образованием однородного прозрачного раствора в ДМФА. Однако пленкообразующую способность такие композиции сохраняют, если содержание модифицирующей олигомерной ПАК не превышает 9 масс. %. Превышение этой границы приводит к тому, что покрытие из модифицированной композиции после удаления растворителя сушкой на воздухе при комнатной или повышенной до  $50\text{—}60^\circ \text{C}$  температуре растрескивается и не может образовать однородный слой.

Нижняя граница содержания модифицирующего агента, обеспечивающая достижение целевых свойств композиции, составляет, как установлено экспериментально, 4 масс. %, поскольку меньшее содержание модифицирующего агента — ОАК — не обеспечивает растворимость композиции, имидизированной химическим способом.

Доказательством того, что в выбранных условиях процесс превращения ПАК в полиимид протекает с достаточно высокой степенью завершенности, яв-



ляется появление в ИК-спектрах имидизированных модифицированных образцов пленок интенсивных полос поглощения при 1780, 1380, 720  $\text{см}^{-1}$ , характерных для веществ с пятичленными имидными циклами [1], в то время как эти полосы отсутствуют в спектрах пленок после высушивания до имидизации.

На рис. 1 приведены ИК-спектры в диапазоне 4000—500  $\text{см}^{-1}$  образцов термически имидзированной композиции (прогрев до температуры 320 °С), содержащей 4 масс. % ОАК (а), и такой же пленки после ее химической имидизации в растворе при 20 °С в течение 1 ч (б).

В спектрах обеих пленок присутствуют все полосы поглощения, характерные для пятичленных имидных циклов. Сравнение интенсивности полос поглощения имидных циклов на полосе 1380  $\text{см}^{-1}$  до и после химической имидизации показало, что предельная степень имидизации составляет 92—93 % и достигается за 60 мин. Аналогичным методом установлено, что термической имидзацией при ступенчатом подъеме температуры до 320 °С за 120 мин максимальная степень имидизации данной композиции составляет 87 %.

Характер протекания процесса химической имидизации практически аналогичен высокотемпературной твердофазной имидизации. Как показано на рис. 2, на первой стадии процесса степень имидизации возрастает интенсивно и даже быстрее, чем при термической имидизации, а затем процесс замедляется, кривая зависимости степени имидизации композиции от продолжительности воздействия имидизирующей смеси выходит на насыщение и степень имидизации достигает предельного значения. Следует подчеркнуть, что модифицированный полиимид, имидизированный химическим способом, в отличие от аналогичного полимера, полученного термической имидзацией, сохраняет свою растворимость в диметилформамиде.

Растворимость химически имидзированного модифицированного полиимида связана, по-видимому, с тем, что в мягких условиях химической имидизации, протекающей в растворе под воздействием водоотнимающей смеси реагентов, в полимере затруднены межмолекулярные взаимодействия, приводящие к потере полимером растворимости. Затруднение для межмолекулярных взаимодействий создают и молекулы модификатора ОАК, содержащие объемные дифенилдиазабиклооктановые звенья.

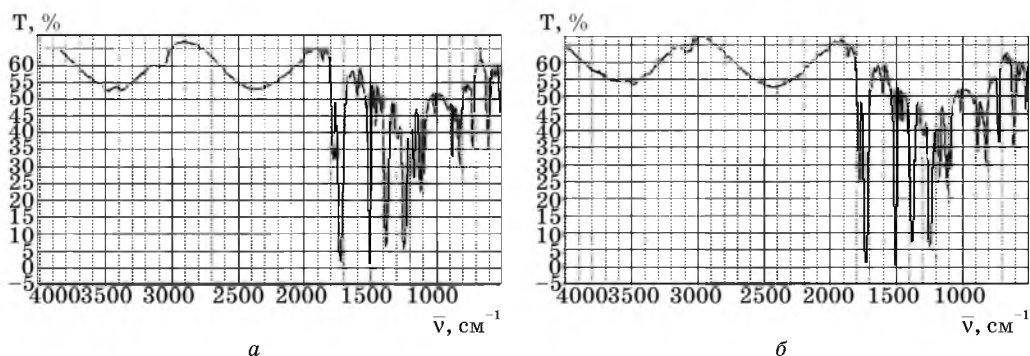


Рис. 1. ИК-спектр образца пленки композиции ПАК, содержащей 4 масс. % ОАК, после термической твердофазной имидизации (а) и химической имидизации в растворе (б)

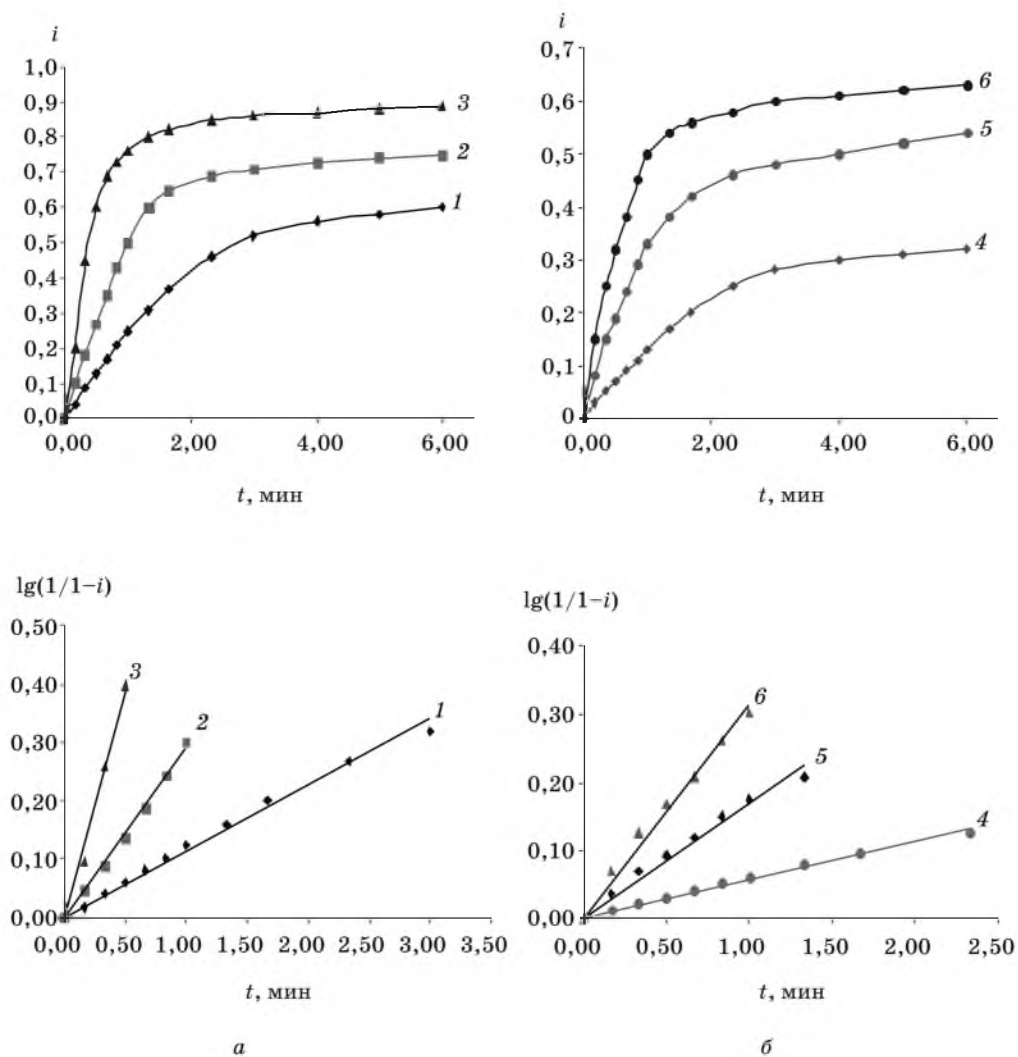


Рис. 2. Кинетические кривые и их полулогарифметрические анаморфозы для химической (а) и термической (б) имидизации при различных температурах:  
1 — 22 °С; 2 — 35 °С; 3 — 45 °С; 4 — 170 °С; 5 — 185 °С; 6 — 205 °С

Кинетические кривые изменения степени имидизации в координатах необратимой реакции первого порядка на начальном этапе реакции спрямляются, как показано на рис. 2. Это позволяет считать, что процесс имидизации протекает по мономолекулярному механизму [5], и производить расчет констант скоростей реакции имидизации при различных температурах на начальной стадии процесса по соответствующему уравнению.

**Константы скоростей и энергии активации реакции  
химической и термической имидизации ПАК, модифицированной ОАК**

Температура, °С	Химическая имидизация			Термическая имидизация		
	22	35	45	170	185	205
Константа скорости, мин <sup>-1</sup>	0,210	0,668	1,784	0,122	0,365	0,712
Энергия активации, кДж/моль	72,1±5			87,4±5		

Как видно из таблицы, константы скорости начальной стадии химической имидизации модифицированных ПАК, измеренные при температурах 22, 35 и 45 °С примерно в два раза выше, чем константы скорости этой стадии термической имидизации, измеренные при 170, 185 и 205 °С. При этом энергия активации процесса химической имидизации равна 72,1±5 кДж/моль, а процесса термической имидизации 87,4±5 кДж/моль, что согласуется с литературными сведениями [6]. Такие особенности данного процесса обусловлены тем, что при химической имидизации подвижность ортокарбоксамидных звеньев в жидкой фазе существенно выше, чем в конденсированной фазе при твердофазной термической имидизации.

### ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что используя в качестве модифицирующего агента олигоамидокислоту на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и диангирида 4,8-дифенил-1,5-диазобикакло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты, имеющей пространственно развитую структуру, создающую помехи реализации межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами ароматических полиамидокислот, можно методом химической имидизации получить полиимидные пленкообразующие материалы, с высокой степенью имидизации за меньшее время и без воздействия высоких температур в сравнении с термической имидизацией. При этом данные полиимидные композиции сохраняют растворимость в апротонных амидных растворителях, что является чрезвычайно важной характеристикой при изготовлении микроэлектронных изделий на основе арсенида галлия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 308 с.
2. Глоба И. И., Крутько Э. Т., Глоба А. И., Прокончук Н. Р. // Тр. БГТУ. Сер. химия и технология органических веществ. 2004. Вып. XII. С. 56—61.
3. Воложин А. И., Глоба И. И., Паушкин Я. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1978. № 1. С. 9—13.
4. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
5. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Наука, 1974.
6. Laius L. A., Tsapovetsky M. I. // Polyamic Acids and Polyimides. Transformation of solid polyamic acids at thermal treatment / Ed. by Bessonov M. I., Zubkov V. A. Boca Raton, Fla. 1993. 310 p.

УДК 541.15; 541.14; 547.435; 547.952

А. Г. ЛИСОВСКАЯ, О. И. ШАДЫРО

## НОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СФИНГОЛИПИДОВ

В настоящей работе исследованы закономерности образования продуктов радиоллиза и фотоллиза водных дисперсий природного сфингомиелина и лизосфингомиелина, а также растворов их низкомолекулярных аналогов.

Сфинголипиды представляют собой один из наиболее разнообразных по химическому строению и функциональной активности классов липидных молекул, структурными компонентами которых являются сфингозиновые основания. В отличие от глицерофосфолипидов и гликолипидов свободнорадикальные превращения сфинголипидов практически не изучены [1, 2].

В данной работе показана возможность протекания деструкции сфинголипидов по новому механизму, реализация которого приводит к разрыву C—C-связи в молекулах исходных веществ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемый в работе сфингомиелин был выделен из головного мозга свиньи по способу, описанному в [3, 4]. Сфингозилфосфохолин (лизосфингомиелин) получали деацилированием сфингомиелина [5, 6]. Синтез N-(2-гидроксипропил)гексанамида осуществляли по методу, основанному на ацилировании аминок спирта смешанным ангидридом капроновой и *n*-бутилугольной кислот в системе растворителей ТГФ—ацетонитрил с добавлением 15 мкл триэтиламина [7]. Для подтверждения структуры синтезированных веществ использовали спектроскопию  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

Многослойные липосомы получали диспергированием тонкой липидной пленки в фосфатном буфере ( $c = 0,05$  моль/л, pH 7,4) [8]. Концентрация липидов в полученных липосомах составила  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Для приготовления 0,1 М водных растворов серинола («Aldrich», США) и N-(2-гидроксипропил)гексанамида использовали свежеприготовленную бидистиллированную воду. Кислород из полученных растворов удаляли продувкой аргоном в течение 45 мин.

Приготовленные образцы облучали на  $\gamma$ -установке с источником излучения  $^{60}\text{Co}$ , мощность дозы —  $(0,45 \pm 0,1)$  Гр/с. Интервал поглощенных доз для растворов серинола и липосом лизосфингомиелина составил 0,54—2,70 кГр. УФ-облучение проводили сплошным спектром дуговой ртутной трубчатой лампы высокого давления (ДРТ-100) на расстоянии 20 см от источника света, мощность дозы составляла  $6,8 \cdot 10^{15}$  квант  $\text{с}^{-1} \text{мл}^{-1}$  на длинах волн 230—280 нм. Время облучения для растворов N-(2-гидроксипропил)гексанамида составляло 10—100 мин, для липосом из сфингомиелина — 30—150 мин.

Анализ аммиака в растворах серинола проводили методом жидкостной хроматографии, как описано в [9]. Анализ карбонильных продуктов радиолитического и фотолитического распада осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Shimadzu» с УФ-детектором после проведения реакции карбонильных соединений с 2,4-динитрофенилгидразином. Условия хроматографирования: колонка NUCLEOSIL 120-5 C<sub>18</sub> (длина 250 мм, внутренний диаметр 4 мм); элюент — метанол—вода (60 : 40); скорость подачи элюента — 0,5 мл/мин; температура — 40 °С; детектор — UV-VIS,  $\lambda = 360$  нм; объем вводимой пробы — 4 мкл. Анализ 2-гексадеценала и насыщенных углеводов проводили на хроматографе «Shimadzu» с масс-детектором GCMS-QP2010 Plus, использовалась капиллярная колонка Equity™-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя жидкой фазы 0,25 мкм).

Радиационно-химические выходы образования веществ рассчитаны из данных по накоплению продуктов радиолитического распада от поглощенной дозы. Все приведенные данные получены путем усреднения не менее 3 серий экспериментов. В использованном интервале поглощенных доз концентрации продуктов радиолитического распада увеличивались линейно с ростом дозы облучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Родоначальником сфинголипидов является сфингозин. Этот аминоспирт содержит в своем составе фрагмент 2-аминоглицерина (серинола). Нами исследован состав и определены выходы продуктов радиолитического распада деаэрированного 0,1 М водного раствора серинола в зависимости от pH среды (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют, что основными продуктами радиолитического распада серинола являются аммиак и различные карбонилсодержащие вещества, которые образуются при дезаминировании и C–C-деструкции исходного соединения. На выход аммиака и других продуктов радиолитического распада серинола существенно влияет pH исходных растворов. Согласно данным табл. 1, склонность серинола к деструкции с разрывом C–C-связи существенно возрастает в щелочных средах (pH 11,0), когда аминогруппа депротонирована.

Таблица 1

Радиационно-химические выходы  $G$  (молекул/100 эВ) образования продуктов радиолитического распада 0,1 М деаэрированных растворов серинола в зависимости от pH

Продукты	pH		
	3,0	7,4	11,0
NH <sub>3</sub>	2,08 ± 0,06	2,94 ± 0,05	3,03 ± 0,12
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	0,20 ± 0,01	0,82 ± 0,06	0,54 ± 0,04
HOCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	0	0,03 ± 0,01	0,23 ± 0,01
CH <sub>2</sub> O	0,02 ± 0,01	0,20 ± 0,03	0,40 ± 0,06*
CH <sub>3</sub> CHO	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,05
HOCH <sub>2</sub> CHO	0,015 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,36 ± 0,03

\* Так как формальдегид в щелочных средах вступает в реакции конденсации, приведенное в таблице значение выхода формальдегида при pH 11,0 может быть занижено.

Был изучен изотопно-кинетический эффект свободнорадикальных превращений нейтральных и щелочных растворов серинола. Выходы продуктов фрагментации 0,1 М деаэрированных растворов серинола в дейтерированной воде представлены в табл. 2.

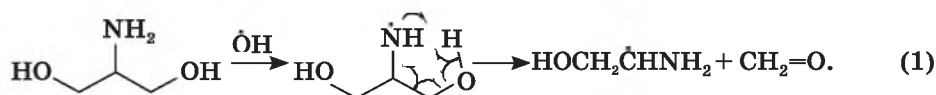
Таблица 2

Радиационно-химические выходы  $G$  (молекул/100 эВ)  
образования карбонильных продуктов радиолита 0,1 М  
деаэрированных растворов серинола в  $D_2O$

Продукты	рН	
	7,0	11,0
$HOCH_2CH_2CHO$	$1,54 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,05$
$HOCH_2C(O)CH_3$	—	$0,01 \pm 0,01$
$CH_2O$	$0,05 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,04$
$CH_3CHO$	$0,02 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$
$HOCH_2CHO$	$0,01 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$

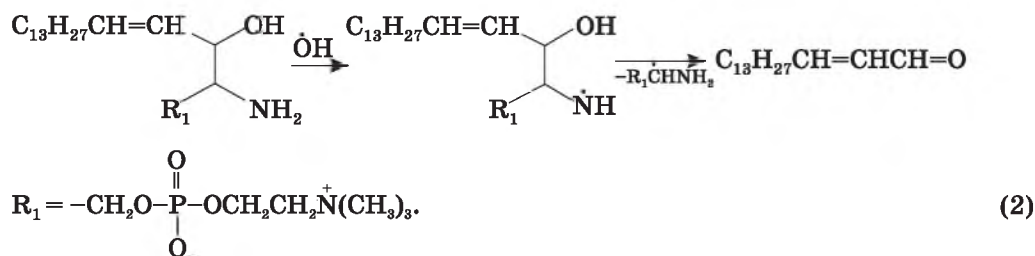
Сравнивая данные по выходам продуктов радиолита серинола в  $H_2O$  и  $D_2O$  (табл. 2), легко заметить, что замена атомов водорода в функциональной группе исходного вещества на дейтерий, приводит к значительному уменьшению вероятности реализации рассматриваемых процессов. Особенно это характерно для радиационно-химических процессов образования продуктов деструкции N-центрированных радикалов серинола, таких как формальдегид, ацетальдегид и гликолевый альдегид.

При изучении радиолита водных растворов алифатических аминов показано [10, 11], что депротонированная аминогруппа в органических соединениях более реакционноспособна по отношению к OH-радикалам. С учетом сказанного выше, образование молекулярного продукта деструкции серинола — формальдегида может протекать через стадию образования N-центрированных радикалов молекул исходного вещества:



В данном случае формальдегид образуется в качестве молекулярного продукта на ранней стадии процесса C–C-деструкции серинола и является основным продуктом деструкции. Наличие выраженного изотопно-кинетического эффекта для ряда продуктов свидетельствует о том, что в ходе их образования происходит разрыв либо N–D-, либо O–D-связи. Эти данные могут служить подтверждением предложенного выше механизма.

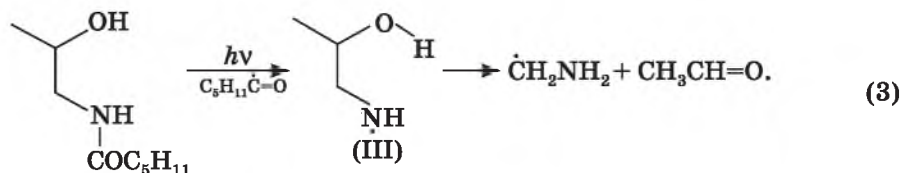
Реализация аналогичного (1) процесса при радиолите водных дисперсий лизосфингомиелина приводит к образованию 2-гексадеценаля:



Анализ 2-гексадеценаля в облученных дисперсиях лизосфингомиелина проводился методом газовой хроматографии с масс-детектором, его радиационно-химический выход составил  $(0,22 \pm 0,04)$  молекул/100 эВ.

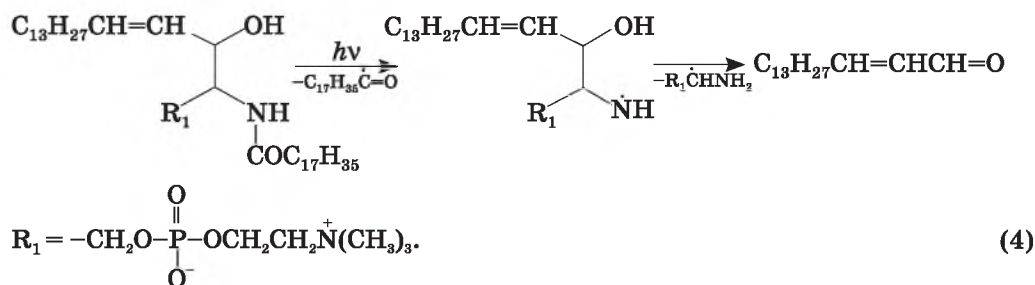
Известно, что фотохимические превращения амидов идут по Норришу типа I, в результате чего образуются N-центрированные радикалы. Мы исследовали возможность реализации данного процесса для синтезированного амидоспирта, моделирующего сфинголипиды.

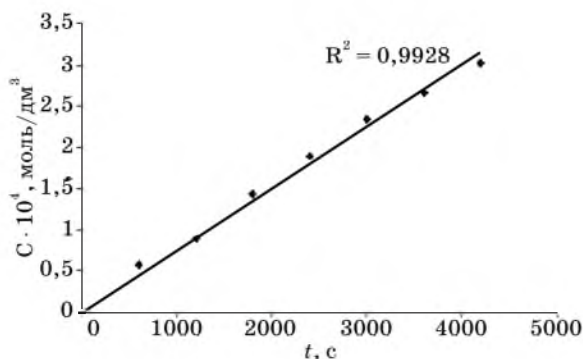
Анализ продуктов фотолиза амидного производного капроновой кислоты и аминопропанола свидетельствует о том, что исходное вещество подвергается распаду по Норришу типа I с образованием ацильных  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CO}$ -радикалов, которые при дальнейшем декарбонилировании образуют радикалы пентана  $\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . В результате фрагментации N-центрированных радикалов образуется ацетальдегид, его квантовый выход составил  $1,1 \cdot 10^{-3}$  молекул/квант. Это указывает на реализацию предложенного выше механизма:



Накопление ацетальдегида при фотолизе амидного производного капроновой кислоты и аминопропанола показано на рисунке.

Особый интерес ввиду биологической значимости сфингомиелина представляет установление возможности его фотораспада. Полученные данные по фотолизу сфингомиелина подтверждают его фотохимическую трансформацию с образованием 2-гексадеценаля:





Накопление ацетальдегида в 0,1 М растворе  
N-(2-гидроксипропил)гексанамида  
в зависимости от времени облучения

Среди продуктов фотолиза 0,02 М водных дисперсий сфингомиелина нами был обнаружен 2-гексадеценаль, его квантовый выход оказался равным  $1,5 \cdot 10^{-3}$  молекул/квант. Наряду с 2-гексадеценалем качественно были идентифицированы длинноцепочечные углеводороды, что подтверждает фотохимическую трансформацию сфингомиелина по схеме (4).

## ВЫВОДЫ

Приведенные в настоящей статье данные указывают на реализацию  $\gamma$ - и УФ-индуцированной фрагментации сфинголипидов с разрывом С—С-связи, которая ранее не была описана. Такие процессы деструкции могут иметь еще более драматические последствия для биологических систем, чем свободнорадикальные процессы окисления и фрагментация без разрыва С—С-связи, так как ведут к непосредственному разрушению углеродного скелета биологически важных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkova I. L., Shadyro O. I., Kisel M. A. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2004. Vol. 132. P. 235—238.
2. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A. et al. // Free Radical. Biol. Med. 2004. Vol. 36. P. 1612—1615.
3. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G. H. // J. Biol. Chem. 1957. Vol. 226. P. 497—500.
4. Radin N. S. // J. Lipid Res. 1976. Vol. 17. P. 290—294.
5. Bittman R., Verbicky C. // J. Lipid. Res. 2000. Vol. 41. P. 2089—2094.
6. Kaller H. // Biochem. Zeitschrift. 1961. Bd. 334. P. 451—455.
7. Безуглов В. В., Грецькая Н. М., Блаженова А. В. и др. // Биоорган. химия. 2006. Т. 32, № 3. С. 258—262.
8. Bangham A. D., Standish M. M., Watkins J. C. // J. Mol. Biol. 1965. Vol. 13. P. 238—242.
9. Шадыро О. И., Сосновская А. А., Врублевская О. Н. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33, № 2. С. 94—99.
10. Simic M., Neta P., Hayon E. // J. Rad. Phys. Chem. 1971. Vol. 3. P. 309—313.
11. Getoff N., Schworer F. // J. Rad. Phys. Chem. 1973. Vol. 5. P. 101—105.



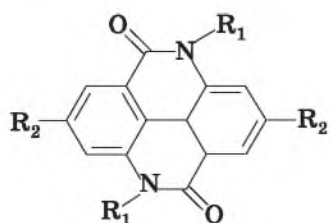
УДК [547.856.1+546.7]:628.543

О. В. ВОЛЯНСКИЙ, О. А. ЦЕГЕЛЬНИК, О. В. КОВАЛЬЧУКОВА,  
Т. В. ДРУЖИНИНА, С. Б. СТРАШНОВА, К. И. КОБРАКОВ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,9-ДИАЗАПИРЕНА С РАСТВОРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ИХ ОКСИДОВ

Экологические проблемы промышленности в большинстве случаев связаны с утилизацией и регенерацией отходов производства и очистки сточных вод. Особое значение имеет химическое загрязнение солями тяжелых металлов и наноразмерными частицами их оксидов, т. к. имеющиеся в настоящее время системы водоочистки не позволяют удалять такие катионы, как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и другие до уровня их ПДК [1]. Часто для интенсификации процессов очистки используются дополнительные технологические приемы, например, хемосорбция с использованием полимерных материалов [1] или перевод катионов металлов в малорастворимые соединения, например, гидроксиды или внутрикомплексные соединения, обладающие повышенной устойчивостью и малой растворимостью [2]. Несмотря на разнообразие применяемых в настоящее время адсорбентов тяжелых металлов, многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа. В связи с этим поиск новых адсорбентов тяжелых металлов из сточных вод по-прежнему остается актуальным.

Ранее [3, 4] мы сообщали о выделении в твердой фазе и изучении строения и физико-химических свойств комплексных соединений ряда переходных металлов с производными фенантридона и диазапирина. Методами ИК и электронной спектроскопии было установлено, что в процессе комплексообразования реализуются металлохелатные циклы с участием в координации карбонильных групп и соседних ионизированных NH или NOH фрагментов, причем в случае диазапирина чаще всего образуются полимерные структуры. В продолжении исследования в настоящей работе изучены процессы комплексообразования ряда производных диазапирина с гидратированными катионами меди(II) и железа(III), а также с наноразмерными частицами оксидов  $(\text{CuO})_x$  и  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$  в этанольных и диметилформамидных растворах. В качестве объектов исследования были выбраны некоторые производные диазапирина, содержащие как хелатирующие фрагменты (лактамные и оксимные группы), так и заместители в положениях 1 и 6, взаимодействующие с оксидными группами модифицированного полиамидного волокна — материала фильтрующих волокон в водоочистных сооружениях:



HL <sup>1</sup>	R <sub>1</sub> = OH	R <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub>
HL <sup>2</sup>	R <sub>1</sub> = OH	R <sub>2</sub> = OH
HL <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> = OH	R <sub>2</sub> = H
HL <sup>4</sup>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = H
HL <sup>5</sup>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub>
HL <sup>6</sup>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = NHCOCH <sub>3</sub>

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрофотометрическое титрование этанольных и диметилформамидных растворов HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> растворами щелочей, хлоридов меди(II), железа(III), а также наноразмерных частиц (CuO)<sub>x</sub> и (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (рис. 1—3) с регистрацией ЭСП осуществлялась на спектрофотометре Cary 50.

Для введения в структуру полимерного волокна в качестве полимерной матрицы использовали поликапроамидное волокно, содержащее привитые цепи полиглицидилметакрилата (ПГМА) с высокорекреакционноспособными оксирановыми группами.

Хемосорбционное волокно получали по реакции аминирования оксирановых групп привитых цепей ПГМА. Навеску (0,6 г) волокна, содержащего при-

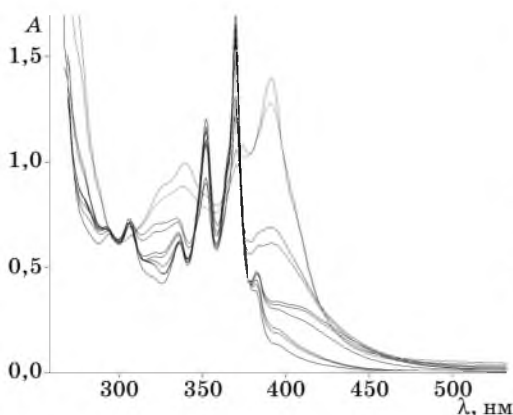


Рис. 1. Изменения в ЭСП при постепенном добавлении водного раствора NaOH к водно-диметилформамидному раствору HL<sup>4</sup>

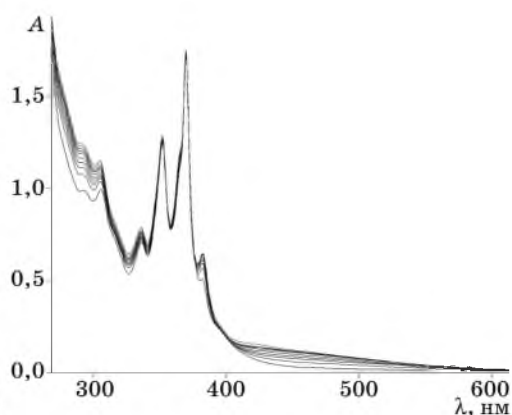


Рис. 2. Изменения в ЭСП при постепенном добавлении водного раствора FeCl<sub>3</sub> к водно-диметилформамидному раствору HL<sup>4</sup>

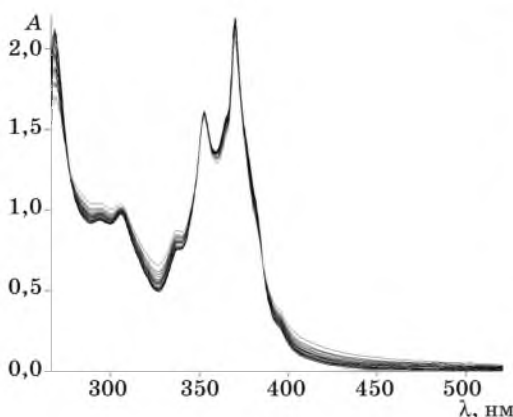


Рис. 3. Изменения в электронном спектре поглощения при постепенном добавлении водного раствора (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> к водно-диметилформамидному раствору HL<sup>4</sup>

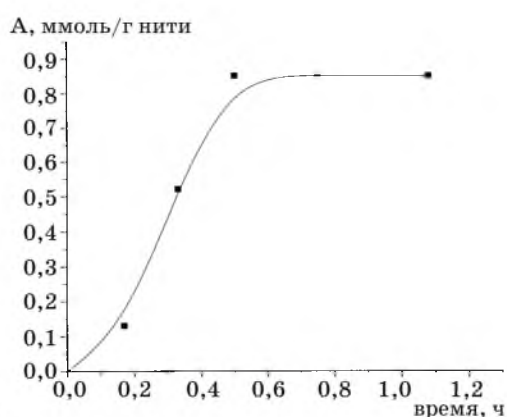


Рис. 4. Кинетическая кривая сорбции Cu<sup>2+</sup> модифицированным поликапроамидным волокном, содержащим HL<sup>1</sup>

витой ПГМА, помещали в коническую колбу объемом 50 см<sup>3</sup> с обратным холодильником, заливали раствором HL<sup>1</sup> в ДМФА и помещали в термостат на 60 мин при 80 °С. Затем образец вынимали, отжимали, многократно промывали дистиллированной горячей водой до pH ~ 7. Продукты реакции сушили до постоянной массы при  $t = 65$  °С. О полноте протекания реакции судили по содержанию титриметрически определяемого азота в продукте реакции, которое составило 1,16 %.

Определение сорбционной способности волокнистого сорбента по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup> проводили в нейтральной среде методом ионометрии в двух режимах перемешивания: интенсивном на магнитной мешалке и встряхивании на аппарате Water bath Shaker Type 357. Измерение концентрации Cu<sup>2+</sup> в растворе осуществляли через определенные промежутки времени (15—60 мин) в течение 5—24 ч. В качестве индикаторных электродов использовали медьселективный электрод ЭЛИС-131 Cu с рабочим интервалом 100—10<sup>-3</sup> ммоль/дм<sup>3</sup>, который предварительно калибровали по стандартным растворам сульфата меди(II). Результаты измерения сорбционной способности модифицированного волокна представлены в виде кинетической кривой (рис. 4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, 2, при добавлении солей металлов к растворам HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> происходит изменение интенсивностей лигандных полос поглощения в видимой области спектра. Появление двух или трех изобестических точек свидетельствует о равновесном процессе комплексообразования. Следует отметить, что изменения в ЭСП HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> при добавлении гидратированных катионов Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> или наноразмерных частиц их оксидов (CuO)<sub>x</sub>, (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> аналогичны и сходны со спектрами HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> при добавлении растворов щелочей (рис. 1, 3). Таким образом, можно заключить, что процессы комплексообразования сопровождаются ионизацией HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup>.

По результатам эксперимента для нескольких фиксированных длин волн построены кривые насыщения и определен состав комплексов в растворе и рассчитаны их константы устойчивости lg β (в пересчете на одну молекулу лиганда) [5] (таблица). Образуются комплексы средней устойчивости (lg β = 3—5), что позволяет рекомендовать их для обратимой хемосорбции тяжелых металлов из сточных вод, например, предприятий текстильной промышленности. Введение заместителей R<sub>2</sub> мало изменяет величину lg β, то есть основной вклад в комплексообразование вносят хелатирующие фрагменты молекул. При титровании HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> растворами, содержащими наноразмерные частицы оксидов (CuO)<sub>x</sub> и (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> в избытке органических лигандов наблюдалось образование комплексных соединений, содержащих 6—10 молекул производных 4,9-диазапирена на одну наноразмерную частицу. Аномальный состав комплексных частиц можно объяснить достаточно большими их размерами и отсутствием стерических препятствий. Дальнейшее титрование, вероятно, приводит к отщеплению катионов металлов от наночастиц оксидов и образованию комплексов классического состава.

Добавление сильных кислот и щелочей к растворам комплексов приводит к их разрушению. Спектрофотометрически установлено, что полное разрушение происходит при pH > 13 и pH < 2,5. Это позволяет рекомендовать соединения

**Состав и константы образования комплексов меди(II), железа(III)  
и их наноразмерных оксидов с некоторыми производными 4,9-диазапирена  
в водно-диметилформамидных растворах**

Комплексо- образова- тель	Катион металла или нанораз- мерная частица	Состав комплекса, $ML_n$	Константа образования комплекса, $\beta$	Константа образования в пересчете на одну молекулу лиганда, $\beta/n$
HL <sup>1</sup>	$Cu^{2+}$	$CuL^1$	$4,82 \times 10^5$	$4,82 \times 10^5$
	$(CuO)_x$	$(CuO)_x(L^1)_{10} CuL^1$		
	$Fe^{3+}$	$FeL^1$	$5,86 \times 10^5$	$5,86 \times 10^5$
	$(Fe_3O_4)_x$	$(Fe_3O_4)_x(L^1)_6 Fe(L^1)_3 FeL^1$		
HL <sup>2</sup>	$(CuO)_x$	$(CuO)_x(L^2)_6 Cu(L^2)_2$		
	$(Fe_3O_4)_x$	$(Fe_3O_4)_x(L^2)_6 Fe(L^2)_3 FeL^2$		
HL <sup>3</sup>	$Cu^{2+}$	$CuL^2$	$1,27 \times 10^4$	$1,27 \times 10^4$
	$Fe^{3+}$	$FeL^2$	$1,71 \times 10^4$	$1,71 \times 10^4$
HL <sup>4</sup>	$(CuO)_x$	$(CuO)_x(L^4)_6 CuL^4 Cu_2L^4$		
	$(Fe_3O_4)_x$	$(Fe_3O_4)_x(L^4)_6 FeL^4$		
HL <sup>5</sup>	$Cu^{2+}$	$CuL^5$	$5,40 \times 10^3$	$5,40 \times 10^3$
	$Fe^{3+}$	$Fe(L^5)_2$	$8,00 \times 10^3$	$4,00 \times 10^3$
	$(CuO)_x$	$(CuO)_x(L^5)_6 CuL^5 Cu_2L^5$		
	$(Fe_3O_4)_x$	$(Fe_3O_4)_x(L^5)_{10} Fe(L^5)_3 FeL^5$		
HL <sup>6</sup>	$(CuO)_x$	$(CuO)_x(L^6)_6 Cu(L^6)_2$		
	$(Fe_3O_4)_x$	$(Fe_3O_4)_x(L^6)_6 FeL^6$		

HL<sup>1</sup>—HL<sup>6</sup> для прививки на модифицированные полиамидные материалы в целях получения сорбционно-активных волокнистых фильтрующих материалов для очистки сточных вод от ионов металлов и наноразмерных частиц их оксидов.

По указанной методике было проведено модифицирование полиамидного волокна соединением HL<sup>1</sup>, которое затем использовано для сорбции катионов меди(II) и наноразмерных частиц  $(CuO)_x$  из водных растворов. Полученные в статических условиях результаты (рис. 4) показали, что в нейтральных средах полученное модифицированное волокно проявляет высокие сорбционные свойства по отношению к катионам меди(II). Значительной сорбции наноразмерных частиц волокном не наблюдалось, однако внесение модифицированного HL<sup>1</sup> полиамидного волокна в раствор, содержащий наночастицы  $(CuO)_x$  приводило к моментальной седиментации оксида.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-00003-а).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Бирман Ю. А., Вурдова Н. Г. Инженерная защита окружающей среды: Очистка вод. Утилизация отходов. М. 2002. 296 с.
2. Василенко Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: Изд-во Урал. лесотехн. академии. 2000. 167 с.

3. Зайцев Б. Е., Матюшенко В. В., Ковальчукова О. В., Мигачев Г. И. // Журн. неорганической химии. 1994. № 2 (39). С. 270—275.

4. Зайцев Б. Е., Матюшенко В. В., Ковальчукова О. В., Поплавский А. Н. // Коорд. химия. 1994. № 3. С. 222—225.

5. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.

УДК 541.49

Т. В. КОВАЛЬЧУК, А. Т. ГРЕСЬ,  
Н. В. ЛОГИНОВА, Г. И. ПОЛОЗОВ,  
Н. П. ОСИПОВИЧ, А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ,  
И. И. АЗАРКО, Р. А. ЖЕЛДАКОВА

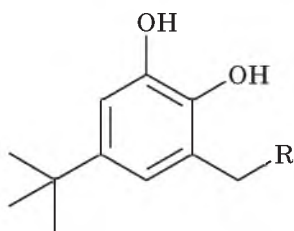
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Mn(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

Известно, что комплексы Mn(II) с некоторыми органическими лигандами характеризуются противовоспалительной, антипролиферативной, антивирусной, антибактериальной и антифунгальной активностью, а также способностью имитировать функции одного из важнейших ферментов — супероксиддисмутазы [1, 2]. В целях расширения области поиска новых биоактивных комплексов Mn(II), в частности, потенциальных химиотерапевтических агентов, представляет интерес исследование комплексов ионов Mn(II) с основаниями Манниха.

Цель данной работы — изучение комплексообразования ионов Mn(II) с основаниями Манниха, синтез комплексов на их основе, а также определение состава и геометрии координационных узлов комплексов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения комплексообразования ионов Mn(II) с основаниями Манниха использовали лиганды, общая структурная формула которых приведена. Общая структурная формула оснований Манниха:



R=NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> — 5-*tert*-бутил-3-(пирролидин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (I), R=NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> — 5-*tert*-бутил-3-(пиперидин-1-ил)-1,2-дигидроксибензол (II), R=NC<sub>6</sub>H<sub>12</sub> — 5-*tert*-бутил-3-(азенон-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (III), R=NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O — 5-*tert*-бутил-3-(морфолин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (IV), R=NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>3</sub> — 5-*tert*-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (V).

Изучение комплексообразования ионов Mn(II) проводили методом рН-метрического титрования в водно-этанольном растворе (1:1) и атмосфере аргона с помощью иономера И—130. Для расчета по данным эксперимента констант устойчивости образующихся в растворе комплексов использовали известный алгоритм расчета [3]; совместное решение системы уравнений, описывающих протекающие равновесные процессы, осуществляли в программе MathCad.

Синтез металлокомплексов осуществляли по методике [4]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CuK $_{\alpha}$ -излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре FT-IR «Nicolet 380» фирмы «Thermo Electron Corporation» с использованием «Smart Performer» в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup>. Термограммы записывали на приборе NETZSCH STA 449 °С при изменении температуры от 20 °С до 450 °С со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ выполнен в лаборатории Института физики НАН Беларуси согласно стандартным методикам [5]. Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220—900 нм с точностью  $\pm 2$  нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР кристаллических образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре. В качестве стандартов использовали 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и ион Mn<sup>2+</sup> в решетке MgO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение комплексообразования в водно-этанольном растворе ионов Mn(II) с вышеуказанными лигандами показало, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава Mn(II) : лиганд = 1 : 2, а их константы устойчивости изменяются в интервале  $1,26 \cdot 10^5 + 8,71 \cdot 10^5$ .

С использованием разработанной нами методики синтеза [4] выделены в кристаллическом состоянии комплексы Mn(II) с лигандами I—V. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их новыми индивидуальными химическими соединениями.

Величины молярной электропроводности ( $\Lambda_{\text{мол}} = 4,2 \div 8,8 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), измеренной в ацетонитриле для всех синтезированных комплексов, позволяют рассматривать их как нейтральные соединения и неэлектролиты.

Результаты элементного анализа (табл. 1) свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле Mn(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (где L = лиганды I—V).

На кривых ДТА комплексов с ионами Mn(II) в области температур 60—150 °С присутствуют эндотермические пики, что свидетельствует о координационном связывании молекул воды с ионами металла и подтверждает результаты элементного анализа (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты химического элементного анализа  
металлокомплексов Mn(II) с лигандами I—V**

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов (вычислено/найдено, %)			
		C	H	N	Mn
Mn(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	61,17/61,26	8,09/8,17	4,70/4,76	8,71/8,80
Mn(L <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	62,34/62,36	7,68/8,77	4,46/4,55	8,84/8,93
Mn(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	63,29/63,37	8,91/9,00	4,23/4,35	8,42/8,54
Mn(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Mn	58,00/58,09	7,96/8,07	5,24/4,52	8,79/8,88
Mn(L <sup>V</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	59,39/59,46	8,59/8,67	4,23/4,34	8,47/8,52

Таблица 2

**Полосы поглощения (ν, см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах  
лигандов I—V и их комплексов с Mn(II)**

Соединение	ν(OH)	ν(C—O)	ν(C—N)	ν(C=C)	ν(Mn—N)	ν(Mn—O)
L <sup>I</sup>	3409 сл	1189 ср, 1119 ср, 1102 ср	1301 ср	1608 сл, 1490 ср	—	—
Mn(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3336 с	1199 сл, 1048 ср	1276 ср	1549 сл, 1483 ср	418 ср	520 ср, 508 ср
L <sup>II</sup>	3402 ср	1197 ср, 1188 ср, 1152 ср, 1097 ср, 1028 сл	1307 ср	1608 сл, 1490 ср	—	—
Mn(L <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3365 сл	1152 сл, 1034 ср, 1017 ср	1280 ср	1548 сл	490 сл	527 ср
L <sup>III</sup>	3380 ср	1192 ср, 1089 ср	1305 ср	1600 сл	—	—
Mn(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3290 сл	1017 сл	1276 сл	1484 ср	505 сл, 420 ср	531 ср, 516 сл
L <sup>IV</sup>	3375 ср	1191 ср, 1127 сл, 1107 с, 1070 ср, 1030 ср	1299 ср, 1272 ср	1605 сл, 1492 ср	—	—
Mn(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3310 ср	1116 с, 1049 ср, 1003 сл	1278 ср	1465 ср	506 сл, 432 сл	549 ср, 522 ср
L <sup>V</sup>	3385 ср	1167 ср, 1146 ср, 1135 ср, 1114 ср, 1081 сл, 1012 ср	1299 ср	1596 сл, 1516 ср	—	—
Mn(L <sup>V</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3330 ср	1145 ср, 1004 ср	1279 ср	1554 ср	420 ср	550 сл, 510 ср

Для определения состава координационных узлов комплексов использовали метод ИК-спектроскопии. В спектрах лигандов I—V и их Mn(II)-комплексов можно выделить несколько общих черт. Так, в области 3375—3409 см<sup>-1</sup> спектров лигандов наблюдается одна полоса, обусловленная межмолекулярными водородными связями с участием фенольных гидроксильных групп (табл. 2) [6]. В спектре комплексов происходит ее уширение и смещение в низкочастотную область, что указывает на участие молекул воды и фенольных гидроксильных групп в координации к ионам металла.

Смещение в спектре комплексов Mn(II) полосы C—O валентных колебаний в область низких частот также подтверждает координационное связывание лигандов I—V с ионами Mn(II) через атомы кислорода фенольных гидроксильных групп. Низкочастотное смещение полос колебаний связей C—N свидетельствует об участии атома азота в формировании координационных узлов комплексов. Кроме того, наличие новых полос в области 549—420 см<sup>-1</sup> в спектрах комплексов указывает на образование связей M—O и M—N [6].

В спектрах ЭПР комплексов Mn(II) с лигандами I—V наблюдается относительно широкий сигнал ( $\Delta H = 200 \div 250$  Гс) с *g*-фактором  $g_{\text{iso}} = 2,015 \div 2,040$ , характерный для низкоспиновых комплексов Mn(II), в которых отсутствует взаимодействие между атомами марганца, а координационные полиэдры MnN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеют октаэдрическую форму.

Геометрия координационных узлов комплексов Mn(II) с лигандами I—V была определена на основании анализа электронных спектров поглощения, основные характеристики которых приведены в табл. 3 [7]. В целом, исследованные спектры являются типичными для низкоспиновых комплексов Mn(II) с лигандами сильного поля.

Таблица 3

Основные характеристики электронных спектров поглощения комплексов Mn(II) и их координационные узлы

Комплекс	Хромофор	Полосы поглощения, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Форма координационного узла
Mn(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , Mn(L <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mn(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mn(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mn(L <sup>V</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	MnN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	650—670 (Mn(II) → (πO) ПЗМЛ); 530—570 ( <i>d—d</i> ); 410—470 (O <sub>phen</sub> → Mn(II) ПЗЛМ); 360—380 sh (N(σ) → Mn(II) ПЗЛМ), 275—280 (ВПЛ)	Октаэдрическая

Для синтезированных комплексов было проведено микробиологическое исследование в отношении культуры *Mycobacterium smegmatis* и установлен уровень активности (МИК ≤ 10 мкг/мл), значительно превышающий активность тетрациклина и сопоставимый с активностью стрептомицина.

## ВЫВОДЫ

1. Ионы Mn(II) образуют в водно-этанольном растворе комплексы с основаниями Манниха I—V, которые характеризуются константами устойчивости  $1,26 \cdot 10^5 \div 8,71 \cdot 10^5$  и отношением Mn(II) : L = 1 : 2; состав всех синтезированных комплексов Mn(II) соответствует общей формуле Mn(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



2. Комплексы Mn(II) с лигандами I—V, согласно данным спектроскопического исследования, имеют октаэдрическую форму координационных узлов состава  $MnN_2O_4$ .

3. Активность комплексов Mn(II) в отношении *Mycobacterium smegmatis* значительно превышает активность тетрациклина и сопоставима с активностью стрептомицина.

#### ЛИТЕРАТУРА

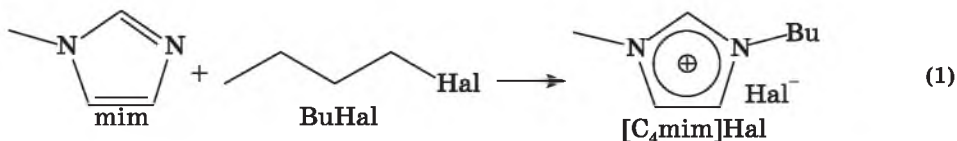
1. *Gielen M., Tiekink E. R. T. (eds.) Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine.* Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 598 p.
2. *Chew K.-B., Tarafder M. T. H., Crouse K. A. et al. // Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 1385—1392.
3. *Гурский Д., Турбина Е. MathCAD для студентов и школьников.* СПб., 2005. 400 с.
4. *Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P. et al. // Polyhedron.* 2008. Vol. 27. P. 985—991.
5. *Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.* М.: Химия, 1975. 223 с.
6. *Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
7. *Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.* Т. 2. М.: Мир, 1987. 443 с.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Е. В. ПАВЛЕЧКО, А. Г. КАБО,  
А. В. БЛОХИН, Г. Я. КАБО

### ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Энтальпии реакции синтеза (1) галогенидов 1-бутил-3-метилимидазолия (*mim*) являются ключевыми величинами в термодинамике ионных жидкостей (ИЖ). Значения  $\Delta_r H$  необходимы для проектирования реакторов синтеза, в которых реализуются сильно экзотермичные процессы, а также расчета  $\Delta_r H$  ИЖ, их энтальпий испарения  $\Delta_{исп} H$  и давления насыщенного пара.



Существует несколько фундаментальных проблем в определении энтальпии образования ИЖ из калориметрических измерений. При калориметрическом определении энтальпии сгорания ИЖ требуются высокочистые образцы ИЖ, по-

скольку калориметрия сгорания особенно чувствительна к девальвированным примесям —  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и т. п. Высокая гигроскопичность и способность растворять компоненты воздуха усложняет методику подготовки проб для сжигания. Одновременное присутствие в составе ИЖ элементов P, F, Cl, Br, S, В препятствует однозначной интерпретации результатов калориметрии сгорания из-за неопределенности состава продуктов сгорания. Реакционная калориметрия сопряжена с необходимостью выбора приемлемых для калориметрии кинетических условий и определения энтальпии растворения исходных смесей и продуктов реакции. Перечисленные выше объективные обстоятельства препятствуют массовым определениям энтальпии образования ИЖ, и поэтому актуально создание расчетных процедур для оценки  $\Delta_f H$  ИЖ в конденсированном состоянии.

До сих пор по результатам калориметрических измерений энтальпий сгорания были получены величины  $\Delta_f H$  четырех ИЖ, содержащих только атомы C, H, O, N [1—3]. В нескольких работах [4—7] сообщалось об оценке энтальпий реакций (1) без необходимой в таких случаях информации об образцах, методике измерений и расчетных процедурах, позволяющей судить о достоверности экспериментальных результатов.

В данной работе в изопериболическом калориметре малого объема были определены энтальпия реакции (1) для  $NaI = Br$  и  $I$ , энтальпии смешения  $[C_4mim]NaI + mim$ . Термодинамические характеристики  $[C_4mim]NaI$  и реакций с их участием были вычислены с использованием полученных экспериментальных данных. Предложены простые корреляционные уравнения для расчета энтальпий образования солей с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались коммерческие образцы *mim* (99,8 мол. %),  $BuBr$  (99,9 мол. %) и  $BuI$  (99,6 мол. %). Для синтеза ионных жидкостей в герметично закрытой круглодонной колбе смешивали *mim* с 20 % избытком соответствующего галогеналкана и выдерживали реакционную смесь при  $t = 35—50$  °C в течение 24 ч. Избыток реагентов удаляли путем выдерживания в вакууме  $< 50$  Па при  $t < 85$  °C в течение 20—24 ч. Чистота полученных таким образом образцов составила  $> 0,98$  мол. %.

Рис. 1. Схема изопериболического калориметра:

1 — калориметрический сосуд; 2 — емкость для реагента № 1 / ось мешалки сосуда; 3 — емкость для реагента № 2 — реакционный сосуд; 4 — якорь магнитной мешалки реакционной смеси; 5 — лопастная мешалка калориметрического сосуда; 6 — пробка/поршень; 7 — крышка калориметрического сосуда; 8 — шкив привода мешалки калориметрического сосуда; 9 — термостатированная оболочка; 10 — крышка; 11 — термометр сопротивления Pt500

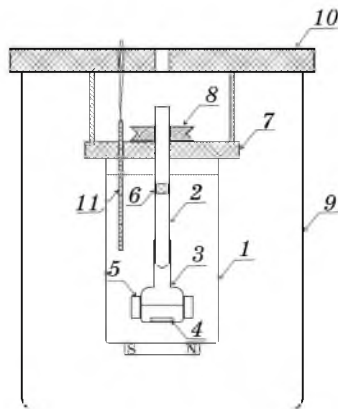


Схема изопериболического реакционного калориметра, использованного в данной работе, представлена на рис. 1. Калориметр может быть использован для определения тепловых эффектов от 6 до 1000 Дж. Инструментальная погрешность определения подъема температуры не превышает  $\pm 0,2$  мК. По окончании опыта реакционную смесь охлаждали до 290 К и разбавляли водой. Избыток *mim* титровали 0,100 М  $\text{HNO}_3$ .

Теплоемкость, энтальпию и температуру плавления веществ измеряли в адиабатическом калориметре [8]. Погрешность измерения теплоемкости не превышает  $\pm 4 \cdot 10^{-3} C_p$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

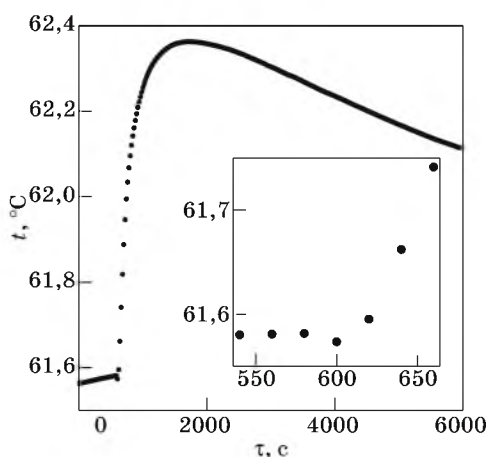


Рис. 2. Изменение температуры в типичном калориметрическом опыте для  $\text{Hal} = \text{I}$

Изменение температуры в типичном калориметрическом опыте показано на рис. 2. При добавлении *mim* к  $\text{BuI}$  наблюдается понижение температуры, обусловленное эндотермическим процессом смешения. Затем наблюдается рост температуры, связанный с протеканием экзотермической реакции кватернизации. В калориметрических опытах конечным состоянием системы является раствор, содержащий, кроме ИЖ, избыток *mim* и небольшое количество  $\text{BuNaI}$ . Энтальпии смешения  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NaI}$  с растворами  $\text{mim} + x\text{BuNaI}$ , необходимые для расчета стандартной энтальпии реакций синтеза, также были определены по результатам калориметрических измерений. Полученные значения  $\Delta_r H_m^\circ$  для ИЖ, находящихся в жидкой фазе, представлены в табл. 1. Для пересчета полученных значений  $\Delta_r H_m^\circ$  от температур, близких к 334 К, к 298 К использовались значения теплоемкости участвующих веществ, полученных в адиабатическом калориметре.

Значения стандартной молярной энтальпии образования кристаллических и жидких  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NaI}$  при  $T = 298$  К, найденные по результатам данной работы, приведены в табл. 1.

Таблица 1

### Термодинамические характеристики, полученные из калориметрических опытов

Свойство	$\text{Hal} = \text{Br}$	$\text{Hal} = \text{I}$
$-\Delta_r H_m^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$87,7 \pm 1,6$	$100,1 \pm 1,2$
$-\Delta_f H_m^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{NaI} (\text{ж})),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$158 \pm 5$	$119 \pm 6$
$-\Delta_f H_m^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{NaI} (\text{кр})),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$178 \pm 5$	$138 \pm 6$

### ОБСУЖДЕНИЕ

Между энтальпиями образования солей щелочных металлов существует корреляции вида

$$\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{MeAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = A + (\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{KAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}), \quad (2)$$

где Me — ионы щелочных металлов, A — эмпирический параметр, зависящий от Me. Для корреляции с Me = Na  $A = 26,2 \pm 6,6$ , стандартная ошибка регрессии составляет  $13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а максимальное отклонение  $33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  наблюдается для NaF. Данная корреляция удовлетворительно выполняется для солей Na, Rb, Cs. Однако для солей Li корреляция (3) описывает экспериментальные данные значительно хуже, вероятно, из-за его меньшего ионного радиуса. В общем случае наклон прямой в уравнении (2) может быть не равен единице.

Мы применили аналогичную корреляцию для ИЖ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{MeAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ = A + 0,86(\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{KAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}). \end{aligned} \quad (4)$$

Ее параметры были найдены на основании литературных и полученных в настоящей работе данных для трех ИЖ с указанным катионом. Значение коэффициента A равно 150 для кристаллов и 168 для жидкостей. Данные корреляции были использованы для оценки энтальпий образования ИЖ (табл. 2).

Таблица 2

Стандартные молярные энтальпии ИЖ, оцененные по уравнению (2)

An	$-\Delta_f H_{m,298}^{\circ}([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{ ж}),$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H_{m,298}^{\circ}([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{ кр}),$ кДж · моль <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	206	225
Br <sup>-</sup>	169 (158 ± 5)*	188 (178 ± 5)*
I <sup>-</sup>	113 (119 ± 6)*	132 (138 ± 6)*
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	256 (262,7 ± 3,1 [2])*	275 (278,6 ± 3,1 [2])*
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1452	1471
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	831	850
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1179	1198
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	198	217
HCOO <sup>-</sup>	416	435
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	452	471
CNS <sup>-</sup>	5	24

\* Экспериментальное значение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Schick C.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 8095—8098.
2. *Strechan A. A., Kabo A. G., Paulechka Y. U.* et al. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 474. P. 25—31.
3. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 3930—3937.
4. *Waterkamp D. A., Heiland M., Schluter M.* et al. // Green Chem. 2007. Vol. 9. P. 1084—1090.
5. *Renken A., Hessel V., Lob P.* et al. // Chem. Eng. Proc. 2007. Vol. 46. P. 840—845.
6. *Große Bowing A., Jess A., Wasserscheid P.* // Chem. Ing. Tech. 2005. Vol. 77. P. 1430—1439.
7. *Minnich C. B., Kupper L., Liauw M. A., Greiner L.* // Catalysis Today. 2007. Vol. 126. P. 191—195.
8. *Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377—1388.

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

## ХИМИЯ КАК НАУКА (ПАМЯТИ УЧИТЕЛЯ)

Время проходит,  
но сказанное слово остается.

*Л. Н. Толстой*

В 1999 г. Вадим Васильевич Свиридов опубликовал статью «Химия в XXI веке» [1], в которой отмечал, что происходит расчленение химической науки на составляющие, которые можно рассматривать как самостоятельные науки, и что вместо термина «химия» можно пользоваться термином «химические науки». Что же мы видим сегодня, по прошествии десяти лет XXI в.?

Некоторые мнения о химии как науке высоко рейтинговый журнал «Nature» опубликовал в 2006 г. в статье Филиппа Болла «Chemistry: What chemists want to know» [2]. В ней говорится об окончании эпохи химии потому, что в химии не осталось великих загадок, а на фоне закрытия факультетов и сокращения общего числа студентов многие химики перестают воспринимать родную науку как одну из ведущих. Химия превращается в удобный инструмент, с помощью которого ученые разного профиля формулируют и решают свои важные задачи.

Даже в ЮНЕСКО, можно сказать, обеспокоились судьбой химии и объявили 2011 г. Годом химии.

Необходимо подчеркнуть, что Вадим Васильевич не писал о поглощении химии другими науками. В «расчленение» химии он вкладывал смысл ее умножения, формирования своего рода генеалогического древа, а не ассимиляцию и вырождение. Хочется надеяться, что Вадим Васильевич видел дальше современных пророков. Но только надеяться — этого мало, особенно преподавателям. Надо соответствующим образом подать химию школьникам и студентам. Все ли благополучно в этом плане? Рассмотрим несколько примеров.

В статье «Валентность» [3] Вадим Васильевич писал, что по мере развития науки смысл ее понятий углубляется, что в химии не уделяется должного внимания анализу смысла и области применимости используемых понятий. В частности, «...вопрос о наведении порядка с использованием термина «валентность» очень актуален», и ряд старых трактовок этого понятия, как например валентность по водороду (стехиометрическая), не потерял смысла, особенно на начальной стадии изучения химии.

С развитием теории химической связи смысл понятия «валентность» то углублялся путем приравнивания его числу химических связей, т. е. фактически путем сужения смысла понятия до характеристики состояния атома в молекуле, то изменялся путем замены «способности» ее мерой, или неоправданно расширялся путем отождествления валентности с теорией химической связи. Не

удивительно, что сочетание сужения, расширения и изменения смысла привело к потере смысла, выразившейся в отрицании наличия валентности (т. е. способности атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи) у элементов, преимущественно образующих соединения с ионным типом связи, в частности у *s*-элементов. Между тем современный строгий расчет валентности по числу химических связей методами квантовой механики, во-первых, приводит к нецелочисленным значениям (за исключением простейших молекул типа N<sub>2</sub>), а во вторых, дает значения валентности часто близкие к традиционным, в том числе и для *s*-элементов: валентность обоих атомов в LiF равна 0,98, а в NaCl 1,07; в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> валентность серы 5,89, а кислорода 1,65 [4]. Отклонения от значений, близких к традиционным, даже в случае сравнительно простых молекул обычно вызваны сложным характером химической связи, ее делокализацией и др. особенностями: в PCl<sub>5</sub> валентность P равна 5,71, а Cl 1,84. Но кому, кроме специалистов и старшекурсников, нужна такая валентность? Могут ли ее осмысленно воспринять школьники или студенты младших курсов? Ответ очевиден.

Попытки упрощенного подсчета числа связей, согласно которому, например, сера в серной кислоте четырехвалентна, а два кислорода одновалентны, ничего, кроме ошибочной информации, связанной с необоснованной верой в выполнение в данном случае правила октета, не дают. То же касается и четырехвалентного азота в азотной кислоте. Начиная изучать химию подобные цифры лишь вводят в заблуждение. Сегодня уже есть все основания сказать, что от такого рода подсчетов надо уходить. Их сохранение будет компрометировать химию как науку. Кто определяет валентность числом связей, тот должен считать это число методами квантовой механики с использованием делокализованных молекулярных орбиталей. Не случайно Вадим Васильевич обращал внимание на то, «...чтобы у студентов не создавалось впечатление, что «валентность» и «степень окисления» совершенно независимые понятия...попытка отказаться от представлений о пятивалентном азоте существенно усложняет рассмотрение вопроса о составе соединений азота». Он не видел оснований для отказа от такой трактовки валентности азота в школе. И это понятно, прежде надо уметь написать формулу соединения, определяющую его состав, а строение соединения — более сложный вопрос последующего изучения.

С вопросом о составе соединений, их химических свойствах связана еще одна неблагоприятная для имиджа химии тенденция — уход в учебном процессе от короткой формы таблицы периодической системы химических элементов, т. е. от варианта, акцентирующего внимание на химических свойствах, к варианту, нагляднее иллюстрирующему физическую основу периодической системы — строение атома. Ссылки на рекомендации ИЮПАК в данном случае необоснованны, так как ИЮПАК не дает рекомендаций по методике преподавания. Обязательность использования в преподавании только стандартных вариантов таблиц, дефиниций можно сравнить с требованием к поэзии перейти на стандартные выражения, фразы. Очевидно, что при изучении химии рационально использование обоих вариантов таблицы. Не надо забывать, что сама периодическая система появилась как результат упорядочивания элементов по их химическим свойствам, в том числе по проявляемой ими валентности по водороду и кислороду. Если мы учим химии, то зачем уходить от химического варианта таблицы? Пусть даже опытный химик попытается сравнить свойства Eu и Am по проявляемой ими степени окисления, используя оба варианта таблицы. При использовании варианта

полудлинной формы таблицы периодической системы он сможет увидеть лишь аналогию в свойствах Eu и Am, тогда как в современном короткопериодном варианте [5] он обнаружит, что у этих элементов совершенно разные аналоги (Ba и Os соответственно). Школьнику интереснее другой пример: в менделеевском (короткопериодном) варианте таблицы он увидит, что химические аналоги урана находятся в шестой группе периодической системы, а не в третьей, из которой актиниды выносятся фактически в подстрочное примечание.

Примеров, не благоприятствующих имиджу химии, можно привести немало. Остановимся лишь еще на одном, касающемся классификации химических соединений. Известно, какую большую роль играет классификация объектов изучения в любой науке. Велика ее роль и в химии, особенно при изучении химии: умение отнести объект к тому или иному классу, группе и т. д. сразу же позволяет охарактеризовать его типичные свойства, даже если ранее об этом объекте ничего не было известно. В свое время открытие комплексных соединений как соединений, не подчиняющихся правилам валентности, изучение их свойств и особенностей строения, отмеченное Нобелевской премией, явилось крупной вехой в развитии химии. Однако, вследствие постепенного размывания понятия «валентность», определение понятия «комплексное соединение» становилось все более расплывчатым, просто эквивалентным переводу с латинского *complexus* — совокупность, сочетание. Например, «Комплексами называют соединения, образовавшиеся при координировании одним атомом, называемым центральным атомом, одного и более ионов или молекул-лигандов» [6].

В других определениях даются некоторые уточнения, касающиеся способности комплекса к существованию как единого целого в кристаллической решетке и в растворе, но это не решает вопроса. По такого рода определениям, в частности, ионы типа  $\text{SO}_4^{2-}$  относятся к комплексным. На вопрос на лекции, относят ли студенты-химики пятого курса такие ионы к комплексным, один из них сказал: «Не хотелось бы». Впечатляющий ответ. И понятный. Зная не только расплывчатые определения, но и свойства комплексных соединений, он не видел таких свойств у названных ионов: не встречались ему схемы ступенчатой диссоциации таких ионов и значения соответствующих констант нестойкости, о которых он знал как о характерных особенностях комплексных соединений. Способность к существованию сульфат-иона как единого целого в кристалле и в растворе на него, видимо, не произвело впечатления, поскольку, например, молекула воды в кристаллогидрате и в растворе обладает такой же способностью. Более того, она, подобно комплексным соединениям, способна к диссоциации по гетеролитическому типу, поэтому с большим основанием может быть к ним и отнесена.

Что же имеем в результате? *Complexus*, и ничего более. За что же А. Вернер получил Нобелевскую премию? Столкнувшись с поразившим химиков того времени неподчинением правилам валентности, он рационально расширил представления о ней, введя понятия главной и побочной валентности. Это одно из важнейших положений его теории, снимающее неоднозначность в определении валентности в комплексных соединениях, следовательно, и самих этих соединений. Не случайно уважительно относившийся к истории химии Вадим Васильевич, описывая сложившуюся ситуацию с валентностью в комплексных соединениях, пришел к выводу: «Выход из создавшегося положения можно найти очень просто, если вернуться к старым терминам «главная и побочная валентность». Далее он поясняет, какие и в какой степени современные термины (степень окисления, координационное число) им эквивалентны.



Подробнее вопросы валентности и связанные с ними понятия комплексных и координационных соединений рассмотрены нами ранее [7]. Исторически сложившийся путь развития представлений о валентности химиками прошлого был таким: сначала она была характеристикой, связанной с составом простых соединений, затем — простых и комплексных и только после этого — со строением атома и особенностями химической связи. Можем ли мы предложить учащимся, начинающим изучать химию, более оптимальный путь, чем выработанный историей? Уверен, — не можем. Такого же мнения, как следует из цитированных работ, придерживался и Вадим Васильевич.

Следует отметить, что поиск конкретных «виновных» подобного рода недоразумений ни к чему не приведет. Их не искал и Вадим Васильевич, когда в своей статье с призывным заглавием «Школа нуждается в новых учебниках» [8] анализировал пути повышения эффективности школьного химического образования. Позже [9] он корректно писал: «...неодинаковая трактовка одного и того же вопроса в разных книгах не означает, что один автор прав, другой же заблуждается. Это чаще всего бывает следствием использования различных упрощенных моделей... и даже разного смысла, какой вкладывается в одно и то же понятие авторами различных книг и статей. ...Такая картина... обычна не только для химии, но и для других наук». Причины надо искать в широко распространенных благонамеренных и безобидных на первый взгляд стремлениях и тенденциях к модернизации, совершенствованию, уточнению, стандартизации, упрощению того, что в этом на определенном этапе изучения химии не всегда и нуждается. Вопрос не в поиске виновных, а в определении путей исправления ситуации, не способствующей авторитету химии. Один из таких путей, как представляется, довольно важный, когда идет речь о химии как науке, рассматривается ниже (подробнее см. [10]).

Суть в следующем. Не вызывает сомнения утверждение о том, что философская наука закладывает основы методологии более частных наук. Одно из положений этих основ состоит в том, что каждая наука имеет свою систему категорий. При этом научная категория определяется как предельно общее понятие, последний результат абстрагирования от особенных признаков предметов, фиксирующий минимум наиболее существенных фундаментальных признаков охватываемых предметов. Это положение философии часто игнорируется, вероятно, в связи с тем, что категории отождествляют с основными понятиями. Очевидно, такое отождествление неправомерно хотя бы уже потому, что многие основные понятия не абстрактны, а предельно точны, как например понятие «моль» в химии. Не все многочисленные понятия науки могут претендовать на статус ее категорий, статус более общего, следовательно, и более высокого уровня, предполагающий и более внимательное отношение к соответствующему понятию. К сожалению, в химии нет системы категорий, по крайней мере, ее нет в учебной литературе. Формально это может стать поводом, чтобы сказать: нет категорий — нет и науки. Иными словами, отсутствие статуса категорий у важнейших понятий химии — слабое ее звено как науки. Почему бы тогда, как говорилось в «Nature», химию не превратить в удобный инструмент для решения задач других наук? Полагаю, что такая постановка вопроса — не сгущение красок, поскольку проблема категоризации основных понятий химии имеет прямое отношение и к устранению тех недоразумений, о которых шла речь выше. Статус категории у того или иного понятия будет

защищать это понятие от недостаточно обоснованных посягательств на его смысл и значимость для науки.

Вполне логично в качестве прототипов химических категорий выбрать категории философии как категории наиболее общего характера, причем те из них, которые относятся к материальному миру: материя, качество, количество, явление. Не вызывает сомнения связь материи с веществом. При этом химики не изучают «четвертое состояние вещества» — плазму. Их интересует «химическое вещество» — совокупность валентно и/или невалентно (вандерваальсовыми силами) связанных частиц (атомов, молекул, ионов). Такое вещество и есть предмет изучения химии как науки. Ему дано весьма общее и абстрагированное определение, соответственно это понятие может иметь статус категории в химии.

Другим предельно общим понятием химии с высоким уровнем абстрагирования, является понятие «химический элемент» — категория индивидуализации и систематизации атомных частиц по одинаковой величине заряда ядра. Она лежит в основе периодического закона, отражающего изменение свойств атомов и образуемых ими соединений, или языком философских категорий, — качества атомов и их соединений. Таким образом, «химический элемент» соответствует философской категории «качество».

Категории «количество» не может соответствовать внешне подобное понятие «количество вещества» с единицей измерения «моль» в силу своей конкретности, отсутствия связи со свойствами вещества, которые определяются его элементным составом, количественным соотношением химических элементов в соединении, структурой вещества. В самом общем виде все три названных фактора связаны с валентностью атомов как их способностью к образованию химических связей. Поскольку характеристики и количественные меры характеристик этой способности могут быть различными [7], то лишь совокупность всех количественных характеристик валентности может отразить многогранную способность атома к образованию химических соединений. Наличие нестехиометрических соединений лишь подчеркивает значимость представлений о валентности, поскольку в отсутствие этих представлений теряется смысл в выделении такого класса соединений. Более того, валентные особенности элементов проявляются как в составе, так и в свойствах нестехиометрических соединений. Валентность относят к категории фундаментальных научных понятий [4]. Она отвечает критерию предельной общности понятия, абстрагированного от частных мер его характеристик, фиксирует необходимый минимум наиболее существенных характеристик и поэтому может иметь в химии статус категории со всеми вытекающими из этого следствиями.

Валентность — не аналог понятия химическая связь. В отличие от валентности (способности) химическая связь представляет собой явление — неуловимое взаимодействие между принципом неопределенностей и ядерными притяжениями, физическая природа которых все еще недостаточно выяснена [4]. Явление химической связи лежит в основе всех других химических явлений и проявляемых веществом химических свойств, т. е. понятие химическая связь — наиболее общее понятие химии. Оно отвечает философской категории «явление» и должно иметь соответствующий ей статус в химии. Все еще нераскрытая тайна химической связи и представляет собой ту великую загадку и важную задачу, о которых шла речь в начале статьи, и которых якобы нет в химии.

Рассмотренные четыре категории фактически определяют основные черты химии как науки: она изучает **вещество**, образованное посредством **химических связей** атомами одного и более **химических элементов**, связанными в соотношениях, определяемых их **валентностью**, и превращения **вещества**. Уже поэтому к выделенным категориям химии должно быть особое отношение. Некоторые желательные уточнения данной формулировки, например, о межмолекулярном взаимодействии, многообразии химических веществ, могут содержаться в определениях самих этих четырех категорий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В. // Химия: проблемы выкладання. 1999. № 2. С. 8—25; № 3. С. 3—40.
2. Ball P. // Nature. 2006. Vol. 442, № 7102. P. 500—502.
3. Свиридов В. В. // Химия: проблемы выкладання. 1996. № 2. С. 4—27.
4. Корольков Д. В. // Теоретическая химия. Т. 1. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 463 с.
5. Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А. // Основы теоретической химии. М.: ИЦ «Академия», 2004. 352 с.
6. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Горновский А. Д. // Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.
7. Лесникович А. И. // Химия: проблемы выкладання. 2009. № 3. С. 3—7.
8. Свиридов В. В. // Химия: проблемы выкладання. 1997. № 7. С. 95—101.
9. Свиридов В. В. // Химия: проблемы выкладання. 2000. № 3. С. 26—66.
10. Лесникович А. И. // Химия: проблемы выкладання. 2009. № 12. С. 3—5.

УДК 372.854+373.3+37.025

В. ЛАМАНАУСКАС

## ЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТА ХИМИИ В НАЧАЛЬНОЙ ШКОЛЕ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие развитие естественнонаучного образования заслуживает пристального внимания во многих странах мира. «Преподавание естественных наук имеет важное значение для человеческого развития, создания внутреннего научного потенциала и воспитания активных и информированных граждан» [1]. Одна из наиболее острых проблем сегодняшнего образования — низкий интерес к естествознанию, особенно к химии. Эта проблема актуальна не только в Литве, но и во всем мире.

Результаты исследований, приведенные в работе [2], показывают, что такие вопросы, как «Энергия», «Уравнения реакций», «Химические формулы», «Ионы», «Растворы», «Окислительно-восстановительные реакции» и др., для большинства учащихся представляются достаточно трудными. Многие учащиеся не понимают сущности физических и химических явлений и затрудняются в

ее объяснении [3]. Исследования, проведенные в Польше, показывают, что учащиеся с трудом объясняют основные химические понятия [4]. Резкое падение интереса к естествознанию отмечают и исследования, выполненные в Великобритании [2]. Результаты многих других исследований последних лет указывают на необходимость совершенствования естественнонаучного образования на всех уровнях системы образования, особенно на уровне начальной школы.

Основной задачей изучения естествознания в начальной школе является знакомство учащихся с окружающим миром, формирование целостной картины мира со всеми сложными взаимосвязями, чтобы далее, в основной школе, перейти к изучению отдельных предметов естественнонаучного цикла (химии, физики, биологии). Естественнонаучные учебные предметы развивают эрудицию ребенка, которая является неотъемлемой частью общей культуры человека [5]. Немаловажно и то, что начальная школа закладывает основы естественнонаучной грамотности ребенка, способствуя дальнейшему развитию знаний и умений в этой области [6, 7]. Однако знакомство с естественными науками в начальной школе не отвечает сегодняшним требованиям. Главным акцентом процесса естественнонаучного образования в начальной школе должны стать разного рода исследования и эксперименты.

### ЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТА ХИМИИ В НАЧАЛЬНОЙ ШКОЛЕ

Очевидно, что обучение химии должно быть ориентировано на организацию продуктивной, практической, творческой деятельности. Классический подход в организации учебного процесса основывается на том, что это возможно лишь тогда, когда учащиеся владеют прочным запасом базовых знаний — основными химическими понятиями, законами, фактами, которые рассматриваются на первом году изучения химии в средней школе. Содержание учебного предмета на начальном этапе обучения химии, как правило, содержит большой объем теоретического материала, сложного для понимания учащимися. Результат — химия самый нелюбимый и сложный предмет в школе. Другой подход предлагает эффективно интегрировать химические знания в содержание образования начальной школы.

Почему необходимо усилить компонент химии в начальной школе? Данный вопрос является довольно сложным и требует активного обсуждения. В работах [8, 9] показано, что интерес к химии у учеников начальных классов более ярко выражен по сравнению с учениками восьмых классов. Дети получают много естественнонаучной информации из окружающей среды (домашняя среда, массмедиа и т. д.). Это означает, что в принципе ученики начальных классов могут быть уже ознакомлены с элементами химических знаний (например, классификация веществ, разные химические соединения и т. д.). Следует заметить, что не менее важным компонентом естественнонаучного образования в начальной школе является физика.

Важный аспект естественнонаучного образования в начальной школе заключается в том, чтобы создать ученикам условия для наблюдения природных явлений, исследования природы, научить их понимать разницу между фактами и явлениями, чувствовать единство окружающего мира. Дети не только заинтересованы в такой деятельности, но и сама деятельность стимулирует их интерес к природе и окружающей среде. В западной традиции это выражается тезисом *pupils want a more hands-on approach*.

Важнейшими задачами естественнонаучного образования в начальной школе, на наш взгляд, являются:

- сформировать понимание учащимися того, что существует большое многообразие различных веществ и соединений;
- помочь учащимся понять, что химические вещества могут быть не только полезными, но и очень опасными;
- сформировать понимание учащихся о том, что все, что нас окружает, состоит из разных химических соединений;
- научить учеников внимательно и осторожно обращаться с разными веществами;
- стимулировать понимание необходимости сохранения своего личного здоровья, а также здоровья других людей;
- научить учеников классифицировать различные вещества по основным параметрам: состояние, цвет, запах, форма и т. д.;
- сформировать такие понятия, как: сырье, загрязнение, отходы, химическое загрязнение, органические и неорганические вещества, фильтрация, диффузия, растворитель, индикатор, горение, испарение, конденсация и т. д.;
- сформировать начальные исследовательские умения;
- сформировать позитивное отношение к химии;
- развивать умения обрабатывать информацию, ее визуализировать;
- развивать умения пользоваться простейшими приборами и инструментами (например, термометром, весами, пробирками и т. д.).

Более того, внедрение пропедевтических курсов химии на ранних ступенях обучения позволяет более успешно решать задачи формирования научного мировоззрения современных школьников [10]. С психологической точки зрения примерно в возрасте 10—11 лет у детей наблюдается пик познавательной активности.

### **КОМПОНЕНТ ХИМИИ В СОДЕРЖАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ ШКОЛЫ ЛИТВЫ**

В начальной школе Литвы элементы химических знаний интегрируются в курс «Познание мира» в I—IV классах. Этот процесс регламентируется требованиями общих программ 1997 и 2008 гг. (General Programmes). Структура содержания естественнонаучного образования в начальной школе Литвы в соответствии с программами 1997 г. представлена в таблице.

Из данных таблицы видно, что в качестве отдельного компонента естественнонаучного образования в начальной школе выделен раздел «Вещества и их превращения (химия)». Данный компонент подразделяется на три субкомпонента: свойства и состав веществ; превращение веществ; вещества и их применение.

При составлении учебной программы, учитель имел возможность интегрировать в данный компонент пропедевтические знания из области химии. Одновременно содержание структурируется по классам. В I и II классах рассматриваются только две основные области знаний по химии: вещества, нас окружающие, и их свойства; влияние человека на окружающую среду и природу. В III и IV классах предусмотрено знакомство с несколькими вопросами по химии: вещества и их свойства, обратимые и необратимые изменения веществ, агрегатное состояние веществ, круговорот воды, отношения человека с природой и использование природных ресурсов.

**Структура содержания естественнонаучного образования  
в начальной школе Литвы (версия программ 1997 г.)**

Компоненты	Тематика
Исследования природы	Методы научного исследования
	Научное мышление, творчество
	Естественные науки и общество
Живая природа (биология)	Организм
	Организм и среда
	Продолжительность жизни, разнообразие
	Человек
Вещества и их превращения (химия)	Свойства и состав веществ
	Превращения веществ
	Вещества и их применение
Физические явления (физика)	Энергия и другие физические процессы
	Земля и Вселенная



Рис. 1. Структура естественнонаучного и социального образования в Литве по общим программам (2008 г.)

В программах 2008 г. сохранился принцип интеграции, но акцент делается на сбалансирование социального и естественнонаучного образования (рис. 1), а сам процесс образования направлен на формирование соответствующих компетенций. В данных программах достаточно подробно представлены требования к достижениям учеников в результате обучения. Развитие умений показано по концентрам и по каждой отрасли познания. Несмотря на достаточно детальную разработку общих программ 2008 г., компоненту химии в них уделяется недостаточно внимания, что определяет необходимость дидактико-методических разработок в данной сфере.

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА**

Дискуссии о пропедевтическом преподавании химии на более ранних ступенях общеобразовательной школы ведутся уже сравнительно давно. В 1984 г. Штейнер (Steiner) опубликовал статью, в которой обсуждал разные стратегии деятельности по ознакомлению детей детского сада с некоторыми темами из об-

ласти химии, например, вопросами об атомах, кислотах и основаниях, молекулах и газах [11]. В Австралии проведены исследования того, как учителя начальных классов понимают понятие «химическое» [12]. Сделан вывод о том, что учителя недостаточно адекватно понимают данное понятие и что необходим специальный курс химии при подготовке учителей начальных классов. Данная тенденция подтверждается и другими исследователями. Проведенное в работе [13] исследование мотивации к изучению химии и академических успехов в области изучения химии у будущих учителей начальных классов показало, что между этими характеристиками существует определенная связь. Авторы работы [13] делают вывод о необходимости обеспечить эффективные подходы повышения мотивации студентов к изучению естественнонаучных предметов, особенно химии. В Греции изучали то, как учителя начальных классов понимают состав и классификацию веществ [14], и установили, что учителя в принципе знакомы с данными понятиями, хотя довольно часто интерпретируют их ошибочно, поскольку на их мышление непосредственно влияет использование данных терминов в повседневной жизни. Самым трудным для учителей начальных классов Греции оказалось умение найти связи между понятиями.

Следует отметить, что для раннего изучения химии создано довольно много веб-сайтов. Например, довольно интересен сайт ChemiCroc, основная цель которого — помочь детям понять мир химии (<<http://www.chemicroc.com/index.php?page=1>>) (рис. 2).

В Финляндии был осуществлен проект HEUREKA (Pilot Project: Chemistry for Primary Schools, <[http://www.xplora.org/ww/en/pub/xplora/nucleus\\_home/pencil/heureka.htm](http://www.xplora.org/ww/en/pub/xplora/nucleus_home/pencil/heureka.htm)>), основная цель которого заключалась в том, чтобы проанализировать, как учащиеся начальных классов понимают некоторые химические понятия. В центре внимания данного проекта было также описание опыта работы учащихся в лабораториях. В университете Хельсинки действует специальный центр КЕММА, который занимается вопросами химического образова-

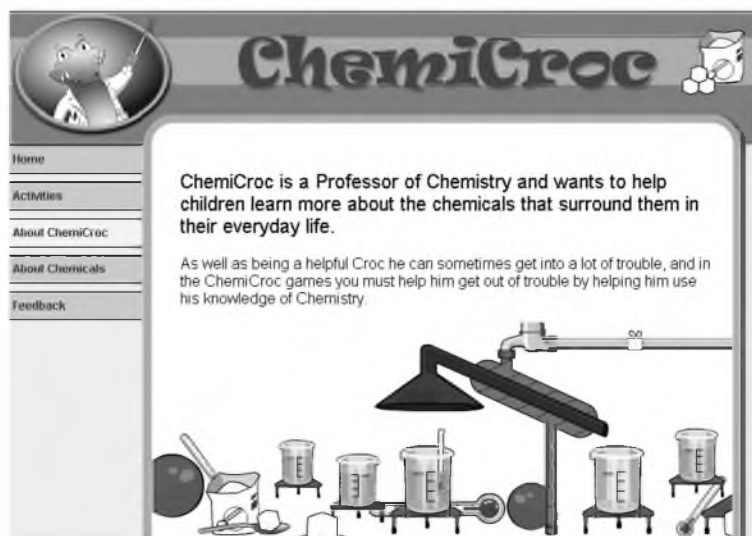


Рис. 2. Титульный лист веб-сайта ChemiCroc

ния. При этом центре работают разные естественнонаучные клубы, которыми, как правило, руководят студенты. Один из таких клубов KSENONIT был открыт в 2004 г. и фокусировал свою деятельность на изучении химии с разными группами детей, включая дошкольников (<http://www.helsinki.fi/kemia/orsettaja/english/kemma/children.shtml>).

Много интересной информации можно найти на одном из веб-сайтов Австралии (<http://www.primaryschool.com.au/science.php>). В этой стране также подготовлен веб-сайт с полезным материалом для учителей химии *Cool Chemistry* (<http://www.raci.org.au/chemistry/index.html>) (рис. 3). Данный сайт в первую очередь является источником методической информации для учителей начальных классов. Необходимо обратить внимание на то, что вся деятельность учащихся, описываемая в данном проекте, очень проста, используются самые простейшие приборы и материалы для проведения опытов. Более того, все дидактические материалы по данному проекту подготовлены учителями начальных классов для своих же коллег.

В Ирландии также делаются попытки усилить компонент химии в начальной школе. Например, реализован проект *CheMystery*, основная цель которого показать, что химия — интересная наука. В рамках упомянутого проекта специальный автобус Pfizer Science, перемещаясь по стране, представляет естественнонаучную информацию, акцентируя внимание на уровень учеников начальных школ. В Ирландии также поддерживается идея создания сети Science Clubs, особенно поощряется инициатива расширения внешкольной деятельности в изучении химии и других естественнонаучных предметов.

Довольно много разных инициатив области естественнонаучного образования и в Великобритании. С 2000 г. активно разрабатываются проекты: «Chem@rt», «Minute challenge», «Grätzel (solar) cells» и другие. Цель проекта Chem@rt (<http://www.chemlabs.bris.ac.uk/outreach/primary/WhatIsChemart.html>) заклю-

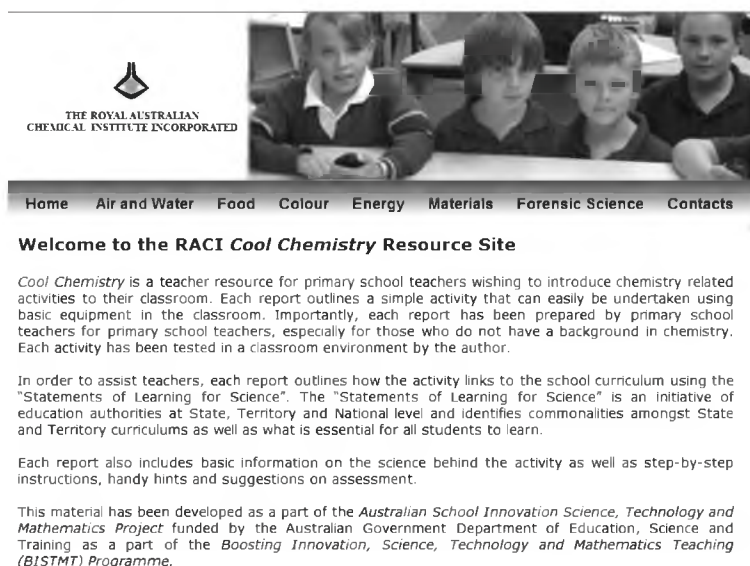


Рис. 3. Титульный лист проекта «РАСИ»



чается в том, чтобы ознакомить учащихся начальных классов с химией. При этом акцент делается на формирование общей грамотности и креативности. Необходимо отметить, что материалы проекта доступны не только школам Великобритании, но и для зарубежных школ. При реализации проекта используются разные форматы, например, так называемые недели науки (Science Weeks), лекции, конференции и т. д. Исследователи подчеркивают, что это очень хорошая возможность показать детям, что наука (химия в т. ч.) не только прекрасна, но и информативна [15]. Довольно активно работает в области интеграции химических знаний в начальные школы Бристольский университет. Общий проект называется «Bristol ChemLabS» [16].

Интересен опыт Турции. Естественнонаучные предметы в начальных школах Турции начинаются с IV класса курсом «Наука и технология» («Science and Technology») с нагрузкой 4 ч в неделю [17]. Здесь тоже есть попытки изучать некоторые вопросы химии раньше. Необходимо обратить внимание на то, что обучение в начальной школе в Турции продолжается пять лет.

Химические знания более или менее интегрированы в курсы естествознания и в других странах: Эстонии, Испании, Бельгии, Италии, Латвии, Кипре и т. д. Тем не менее наличие интегрированных курсов естествознания при этом не означает, что пропедевтические знания по химии включены в них в должном объеме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты анализа зарубежного опыта по интеграции компонента химии в содержание образования начальных школ можно сказать, что этой проблеме уделяется все больше внимания в разных странах мира. Самыми популярными способами реализации естественнонаучного образования в школах являются разного рода проекты в рамках как школьной, так и внешкольной деятельности. Однако следует подчеркнуть, что компоненту химии в учебном содержании интегрированного обучения в начальной школе уделяется мало внимания. Существует острая проблема в совершенствовании и развитии естественнонаучной компетенции учителей начальных классов.

Очевидно, что компоненты основных отраслей знания (физики, химии, биологии) должны образовывать единый блок естествознания в начальной школе. При этом компонент химии способствовал бы более эффективной интеграции естественнонаучного образования на этом этапе обучения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Декларация о науке и использовании научного знания. Всемирная конференция по науке, Будапешт, 1999.
2. *Delpech R.* // Journal of Biological Education. 2003. Vol. 36. P. 156—157.
3. *Lechner H.* // European Education. 1996. Vol. 28. Issue 3.
4. *Janiuk R. M.* // Research in Science Education in Europe. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 50.
5. *Аквилева Г. Н., Клепинина З. А.* Методика преподавания естествознания в начальной школе. М.: Владос, 2001.
6. *Lamanauskas V.* Natural Science Education in Contemporary School. Siauliai University Press, 2003.
7. *Петророва Р. А., Голов В. П., Сивоглазов В. И.* Методика обучения естествознанию и экологическое воспитание в начальной школе. М., 2000.
8. *Малиновская Ю. В.* Принципы построения и методика реализации пропедевтического курса химии для 6, 7 классов: дис. ... канд. пед. наук. СПб., 2002. 189 с.

9. Шевчук Т. А. // Электронный ресурс. Адрес доступа: <<http://www.germes.zp.ua/news.htm>>. Дата доступа: 03.08.2009.
10. Шкуров Ю. // Управление качеством образования: теория и практика эффективного администрирования. 2008. № 6.
11. Steiner R. // Journal of Chemical Education. 1984. Vol. 61, № 11. P. 1013—1014.
12. Hickey R., Schibeci R. A. // Investigating. 2000. Vol. 16, № 2. P. 33—38.
13. Jurisevic M., Glazar S. A., Pucko C. R., Devetak I. // International Journal of Science Education. 2008. Vol. 30, № 1. P. 87—107.
14. Papageorgiou G., Sakka D. // Chemistry Education: Research and Practice in Europe. 2000. Vol. 1, № 2. P. 237—247.
15. Rivett A. C., Harrison T. G., Schallcross D. E. // Primary Science. 2009. № 110. P. 9—13.
16. Schallcross D., Harrison T., Wallington S., Nicholson H. // Primary Science Review. 2006. № 94. P. 19—22.
17. Senocak E. // Australian Journal of Teacher Education. 2009. Vol. 34, № 4. P. 27—38.

УДК 372.854

Е. Б. БОРУНОВА

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИИ И ИНОСТРАННОГО ЯЗЫКА НА ОСНОВЕ МЕЖПРЕДМЕТНОЙ ИНТЕГРАЦИИ

В современном мире все большее значение приобретают процессы глобализации и интеграции. В связи с этим особенно важной для формирования гармонично развитой личности становится способность общаться не только на родном языке, но и на иностранном, в частности, английском. Во всем мире осознается актуальность изучения английского языка. В России английский язык является наиболее распространенным из изучаемых иностранных языков.

В настоящее время во многих школах Европы, Азии и Америки с успехом практикуется преподавание различных школьных предметов через коммуникативную среду иностранного языка. Таким образом реализуется международный проект «*Content and Language Integrated Learning*» [1] — «Интегрированное обучение предмету и иностранному языку», основной задачей которого на данный момент является формирование у учащихся знаний, умений и опыта общения на предметную тематику средствами не только родного, но и иностранного языка, а перспективной целью — формирование полиязыковой личности, обладающей общенаучной грамотностью. Если говорить о преподавании химии через коммуникативную среду иностранного языка, в основном английского, следует отметить опыт Италии, Венгрии и Финляндии.

В российской средней школе предпринимались попытки проведения интегрированных уроков на материале химии и английского языка, но они носили эпизодический характер. В публикациях Н. Коптюг [2] и И. М. Сипатовой [3] предлагались конкретные разработки уроков, но методика их проведения строилась в основном на интуитивном подходе. Организации внеклассной работы по химии в школах с углубленным изучением иностранного языка посвя-

щено исследование А. Л. Зелезинского [4]. Некоторые аспекты использования знания иностранного языка при обучении школьников химии обсуждаются в работе М. М. Котляр [5].

Нами была разработана и реализована на практике в трех московских школах методика организации учебной работы по химии с использованием взаимосвязи химии и иностранного языка, учитывающая интеграцию этих предметов на уровне целей, форм и методов, содержания обучения и контроля его результатов.

Любой язык — это знаковая система, за каждым знаком которой должно стоять понятие, форма, которая служит для выражения содержания, и не имеет смысла, если содержанием не наполнена. Изучение языка как формы передачи информации позволяет осуществлять межпредметную интеграцию, сочетая форму, заданную лингвистическим материалом, с предметным содержанием, в нашем случае — химическим.

При осуществлении интеграции химических знаний и знаний из области любого иностранного языка прежде всего необходимо ориентироваться на выявление связей между иностранным и химическим языком. Химический язык представляет собой систему химической терминологии, символики, номенклатуры, правил их написания, конструирования, преобразования, истолкования и оперирования ими. Школьный химический язык — это язык химической науки, дидактически переработанный в соответствии с целями и содержанием химического образования. При рассмотрении английского языка и языка химической науки можно выделить точки соприкосновения: в семантическом (раскрытие смысла обозначений и лексических единиц-терминов путем их интерпретации и связи с реальными химическими объектами), этимологическом (происхождение химических терминов, названий и символов), коммуникативном (общение между субъектами путем чтения, слушания, письма) аспектах.

Формы реализации межпредметной интеграции химии и иностранного языка весьма разнообразны — интегрированный урок; интегрированные специальные, факультативные и элективные курсы; проектная деятельность; многочисленные формы внеклассной работы, в том числе тематические вечера и конференции, оформление химических стендов, стенгазет, постеров на иностранном языке или с использованием иноязычной информации.

Нами была подготовлена и проведена серия интегрированных уроков химии и английского языка по теме «Классы неорганических веществ. Обобщение и повторение материала», включающая в себя пять уроков по 45 мин. Уроки проводились в восьмых классах ГОУ СОШ № 1246 с углубленным изучением английского языка г. Москвы. Три урока были посвящены повторению и обобщению материала о кислотах, основаниях и генетической связи между классами неорганических веществ. Затем нами был проведен интегрированный урок в форме практической работы «Решение экспериментальных задач по теме: «Основные классы неорганических веществ» и урок, посвященный итоговому контролю. На последнем уроке учащиеся выполняли контрольную работу по типу единого государственного экзамена. Три из шести заданий каждого варианта были на русском языке, три — на английском. При разработке вариантов контрольной работы мы использовали экзаменационные материалы по химии для средних школ Великобритании [6,7]. Таким образом, интеграция знаний осуществлялась не только за счет использования научного

иностранный язык как средства общения учителя и ученика, но и за счет формулировки заданий с учетом страноведческого материала, о чем учащиеся были проинформированы.

Подготовка к проведению интегрированных уроков, по нашему мнению, должна включать следующие этапы:

- наблюдение за учащимися на уроках химии и английского языка, беседы с учащимися, анкетирование;
- работа с методической литературой и иными источниками информации по химии и английскому языку;
- отбор химического содержания интегрированных уроков, выбор форм и методов работы с учащимися, разработка планов и конспектов уроков (выполняется учителем химии);
- выбор языковых средств, соответствующих химическому содержанию интегрированных уроков. Отбор лексического минимума, необходимого для каждого урока и методов введения и закрепления этих новых слов. Дополнение конспекта урока (выполняется совместно учителями химии и английского языка);
- подготовка раздаточного материала (выполняется совместно учителями химии и английского языка).

Несомненный интерес вызывает организация проектной деятельности в рамках интеграции химии и иностранного языка. Учащимися 8—9-го классов под нашим руководством были выполнены проекты по следующим темам:

- «Химический словарь (Chemical Vocabulary)»;
- «Рожденные в США (Born in the USA)»;
- «Имена химических веществ (Naming Chemical Substances)»;
- «Антациды: их свойства, эффективность и использование в медицине (Antacids: properties, effects and applications)»;
- «БАД: правда или профанация? (BAS: True or False?)»;
- «Красочная история (Colorful Story)».

По первым трем из перечисленных тем выполнялись информационные групповые проекты. Учащимися были отобраны термины и оформлены русско-английский и русско-немецкий словари-минимумы по теме «Электролитическая диссоциация» и разделу «Органическая химия», которые в дальнейшем использовались при работе на уроках. Проект «Рожденные в США» был посвящен изучению истории открытия, происхождению названий и возможному применению химических элементов америция, берклия, сиборгия, ноBELIA. Выполняя проект «Имена химических веществ», школьники анализировали информацию о названиях химических элементов и номенклатуре неорганических веществ на английском языке. Проекты, посвященные исследованию антацидных препаратов, биологически активных добавок и пищевых красителей, были индивидуальными и включали в себя значительную экспериментальную часть. Взаимосвязь химии и английского языка осуществлялась на этапе сбора информации по исследуемой проблеме, перевода на русский язык методики эксперимента и на этапе представления конечного продукта проекта в виде статьи для научно-популярного журнала с аннотацией на английском языке.

По результатам проделанной работы мы можем сделать следующее заключение.

В школах с углубленным изучением иностранного языка, лицеях, гимназиях целесообразно внедрять в практику разнообразные формы интеграции химии и иностранного языка. Это способствует повышению интереса и мотивации учащихся к изучению химии. Отмечается увеличение активности школьников на уроках химии с привлечением английского языка. Трудности вследствие использования языкового материала в непривычной ситуации общения и работы с двумя преподавателями — химии и английского языка — незначительны. Однако попытки провести аналогичные интегрированные уроки в школах без углубленного изучения иностранного языка вызвали большие сложности, связанные со слабой подготовкой учащихся по иностранному языку. Однако организация проектной деятельности в рамках интеграции химии и иностранного языка оказалась успешной во всех типах общеобразовательных учреждений средней ступени.

Определенную трудность при проведении интегрированных уроков представляет собой вынужденная адаптация (упрощение) диалогов учащихся с учителями и используемых текстовых материалов вследствие недостаточного владения учениками химической терминологий на иностранном языке.

Указанная проблема решается путем правильного подбора материала на иностранном языке и специальных комментариев для учеников, либо расширением вводимого заранее, до проведения интегрированных уроков, лексического минимума по химии на иностранном языке до 40—50 слов. Если проводится серия интегрированных уроков, эта проблема постепенно исчезает.

Оптимальным мы считаем проведение интегрированного урока одним учителем химии, однако, для этого нужно хорошее владение иностранным языком и хотя бы минимальным набором компетенций в сфере методики преподавания языка. При проведении урока совместно с учителем английского языка обязательно обратить внимание на научность стиля речи на иностранном языке. Необходимо пользоваться так называемым «Английским языком для специальных целей» (ESP), который заметно отличается от общепотребительного языка, преподаваемого обычно в школах.

Осуществление взаимосвязи химии и иностранного языка при организации учебной работы по химии в средней школе способствует формированию у учащихся определенного уровня информационной и коммуникативной компетентности, позволяющего пользоваться информацией и общаться на химические темы не только на родном, но и на иностранном языке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. CLIL/EMILE — The European Dimension. Actions, Trends and Foresight Potential. Authored and compiled by D.Marsh. Finland, UniCOM, 2002. 204 p.
2. Коптюг Н. // Учительская газета. № 48 (10233) от 25.11.2008. С. 4.
3. Сипатова И. М. // Химия в школе. 2010. № 1. С. 32—35.
4. Зелезинский А. Л. Методика внеклассной работы по химии в школах с углубленным изучением иностранного языка: дис. ... канд. пед. наук: 13.00.02. М.: РГБ, 2003. 186 с.
5. Котляр М. М. // Химия в школе. 2001. № 3. С. 48.
6. General Certificate of Secondary Education. November 2006. Science A. Unit Chemistry C1a (Products from Rocks) /AQA / Great Britain, Nuffield Press Ltd., 2006. 32 p.
7. General Certificate of Secondary Education. November 2006. Science A. Unit Chemistry C1b (Earth, Oils and Atmosphere) /AQA / Great Britain, Nuffield Press Ltd., 2006. 32 p.
8. Борунова Е. Б. // Химия в школе. 2008. № 7. С. 35—36.
9. Борунова Е. Б., Перевозчикова Н. В. // Химия в школе. 2010. № 1. С. 26—32.

УДК 372.854

С. Я. КРЕЙЛЕ, А. А. КРУМИНЯ

## ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОНЯТИЙ

### ВВЕДЕНИЕ

В основе успешного освоения учебного предмета лежит понимание основных вопросов и проблем соответствующей отрасли науки. Человек мыслит в понятиях, поэтому очень важно уже в школе начинать формировать правильное и научно точное понимание конкретных понятий. При этом особенно важна выбранная учителем система формирования усвоения понятий. Система педагогических приемов должна не только помогать освоить определения и свойства веществ, но и развивать познавательный интерес и логическое мышление ученика, помочь найти связи между понятиями, тем самым обеспечивая укрепление их единой системы.

*Цель статьи* — показать значимость, сравнить и оценить разные дидактические приемы в процессе формирования химических понятий, а также апробировать разработанную методику и оценить ее результативность в освоении понятия «органическое вещество» в 9-м классе основной школы.

### МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА

Требования к освоению химических понятий и закономерностей установлены стандартом Латвии по химии для основной школы [1]. Освоение химии как учебного предмета связано с процессом познания, в ходе которого «*понятие — это главный инструмент для отражения веществ и их превращений в сознании учеников*» [2, с. 12]. Химическое понятие формулируется как совокупность характерных признаков веществ и закономерностей их превращений. Формирование понимания понятий — это сложная дидактическая система, которая связана с умственными процессами познания учеников, система, содержащая совокупность определенных методических приемов и оценку полученных результатов. По мнению методистов, во время создания понимания понятий следует принимать во внимание три основные педагогические аспекта — планирование, организацию и опробование [3]. Все три педагогические аспекты взаимосвязаны и создают единую систему (рис. 1).

*Планирование* — это часть работы, в которой разрабатывается дидактическая модель для познания понятий и определяется структура осваиваемой темы. На основе литературных данных о стадиях формирования понятий нами была разработана четырехэтапная модель формирования понятий, состоящая из актуализации понимания, развития познавательной деятельности, поиска взаимосвязей, включения усвоенного понятия в единую систему познания [4]. При структурировании осваиваемой темы можно использовать два описанных в литературе дидактических подхода — линейный и системный. При линейном подходе осуществляется постоянное углубление уровня изучаемых понятий [5].

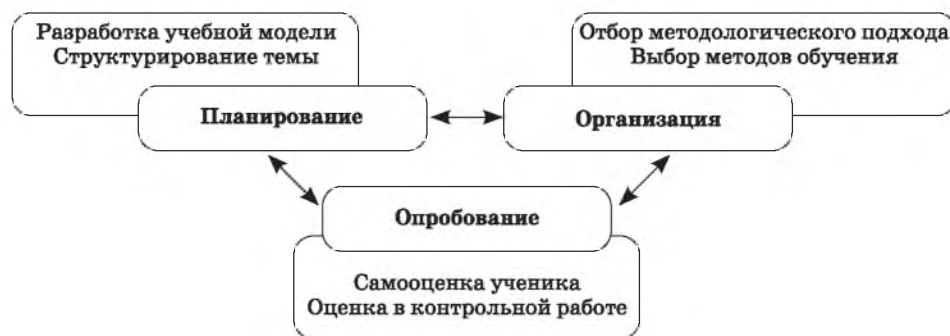


Рис. 1. Педагогические аспекты формирования химических понятий

Основой системного подхода является утверждение, что человек осознает мир по частям, эти части взаимно связывая и сравнивая [6, с. 59]. На базе этого подхода любое понятие анализируется как общая система [4].

На этапе *организации* происходит определение методологического подхода и выбор методов обучения. В целях развития у учеников творческого, основанного на научных принципах мышления, можно применять разные методологические подходы. *Проблемное обучение* — это развитие творческих способностей учащихся, при этом учитель не сообщает знания в готовом виде, а ставит перед учащимся проблемные задачи, побуждающие их самостоятельно искать пути и средства решения [7, с. 50]. При использовании *деятельностного подхода* знания, полученные путем познавательной деятельности ученика, осваиваются намного прочнее по сравнению с фактологическими знаниями [8, с. 16]. В основе *компетентностного подхода* стоит формирование таких умений, которые позволяют решать проблемы в различных сферах [7, с. 18]. *Системный подход* позволяет исследовать объекты как системы, т. е. видеть их состоящими из небольшого числа связанных элементов, которые придают системе целостность [8, с. 75]. *Синергетический подход* дает возможность перейти от абстрактного мышления к практике [9]. *Линейный подход* проявляется в условиях, когда конкретное понятие создается на основе ранее экспериментально или теоретически определенных признаков [4].

На этапе *оценивания* происходит обобщение, интерпретация и синтез собранной информации в целях выяснения уровня познания понятия учениками [10]. Оценивание бывает внешнее (учителем — устное или письменное) и внутреннее (самооценивание ученика — также устное или письменное). Чаще всего выяснение уровня познания понятия происходит на заключительных контрольных работах, которые содержат разноуровневые задания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно требованиям Государственного стандарта основного образования по химии для 8—9-го классов школ Латвии, ученики при изучении темы «Органические вещества» должны уметь:

1) сравнивать вещества по их физическим свойствам, используя данные справочников;

2) изображать химические реакции горения углеводородов (алканов) в форме химических уравнений;

3) называть вещества, используя номенклатуру IUPAC;

4) различать углеводороды (алканы), спирты, карбоновые кислоты и высокомолекулярные соединения по их структурным формулам.

Согласно принятой нами дидактической системе, освоение понятия «органические вещества» происходило в три этапа.

**1-й этап. Планирование.** При структурировании материала учебной темы были использованы два подхода: линейный и системный. Для сравнения результативности подходов мы разделили учеников 9-го класса на две группы по средним оценкам 1-го семестра. В группе учеников № 1 средняя оценка за семестр была 5,60 балла, в группе № 2 — 5,75 балла. Учеников разделили на группы таким образом, чтобы в каждой группе были ученики с высокой, средней и низкой оценкой по химии; таким образом, первоначальный уровень знаний в обеих группах являлся одинаковым. В группе № 1 использовался линейный подход, основанный на том, что понимание понятия создается при последовательном освоении информации о классах органических соединений, в связи с составом, строением и свойствами представителей каждого класса (рис. 2).

В группе № 2 использовали системный подход, при котором, осваивая понятия, ученики должны были сформировать четыре взаимосвязанных блока для представителей каждого класса: состав, строение, свойства, использование (рис. 3).

В случае системного подхода формирование понятия «органические вещества» происходило при освоении знаний по блокам — состав, строение, свойства, использование и распространение; знания подкреплялись примерами каждого класса органических соединений.



Рис. 2. Линейный подход при формировании понимания понятий



Рис. 3. Системный подход при формировании понимания понятий



Сравнение изучаемых тем при использовании линейного и системного подхода, отображено в табл. 1. При освоении признаков, состава и строения органических соединений происходят актуализация понимания и развитие познавательной деятельности учащихся. Знакомясь со свойствами органических соединений, ученики ищут взаимосвязи, изучают использование и распространение органических соединений. В заключительной контрольной работе происходит включение освоенного понятия в единую систему познания.

Таблица 1

Сравнение изучаемых тем, при использовании линейного и системного подхода

Линейный подход (группа № 1)	Системный подход (группа № 2)
Тема урока	Тема урока
1. Характеристика органических соединений. Алканы	1. Признаки, состав, строение органических соединений
2. Характеристика алканов	2. Лабораторная работа — моделирование строения органических соединений
3. Характеристика спиртов	3. Физические свойства органических соединений
4. Характеристика карбоновых кислот	4. Химические реакции органических соединений
5. Высокомолекулярные соединения	5. Использование и распространение органических соединений
6. Заключительная контрольная работа	6. Заключительная контрольная работа

**2-й этап. Организация.** Освоение понятий связано с использованными методами и дидактическими подходами. При использовании линейного и системного подхода для структурирования учебного материала, последовательность осваиваемых тем различается. Несмотря на это, используемые дидактические подходы и методы похожи в обоих случаях. На вступительных уроках был использован деятельностный подход, который развивает интерес к познавательной деятельности. На уроках, в которых изучались свойства органических соединений, мы применяли линейный и синергетический подходы. Эти подходы позволили лучше разъяснить конкретные вопросы и связать их с повседневной жизнью. При рассмотрении использования и распространения органических соединений учениками и учителем был применен системный подход, потому что именно этот подход позволяет создать общую систему восприятия и познать понятие в целостности.

**3-й этап. Оценивание** происходило на последнем уроке, когда ученики писали заключительную контрольную работу и проводили самооценку. Заключительную контрольную работу и самооценку выполнили 93 ученика. Самооценка состоялась после контрольной работы, когда учеников двух групп мы попросили оценить свое понимание понятия, отвечая на вопрос: «Оцени, как ты понимаешь сущность понятия «органические вещества». Варианты ответов: понимаю полностью (4); больше понимаю, чем не понимаю (3); больше не понимаю, чем понимаю (2); не понимаю (1). Согласно шкале Ликерта, присваивая ответам очки (1—4), была определена мода ( $M_0$ ) — более распространенный ответ. Количественный анализ свидетельствовал о том, что химические понятия лучше осваиваются, если в учебном процессе используется системное структурирование темы, поскольку в первой группе  $M_0 = 3$ , а во второй группе  $M_0 = 2$ .

В заключительную контрольную работу по теме «Органические вещества» были включены семь заданий, с помощью которых проверялись знания, навыки и умения, установленные стандартом. Максимальное количество баллов, которое ученик мог получить, выполнив все задания, было равно 36. В каждом задании нами было вычислено среднее количество полученных баллов ( $n_{\text{средн.}}$ ), средний коэффициент усвоения ( $k_{\text{усв.}}$ ) и стандартное отклонение ( $S_j$ ). Все эти данные обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты заключительной контрольной работы

Задания, № п/п	Группа № 1			Группа № 2		
	$n_{\text{средн.}}$	$k_{\text{усв.}}$	$S_j$	$n_{\text{средн.}}$	$k_{\text{усв.}}$	$S_j$
1 ( $n = 5$ )	3,10	0,62	0,8864	3,53	0,71	0,7973
2 ( $n = 4$ )	2,34	0,59	1,4549	3,08	0,77	1,1697
3 ( $n = 8$ )	4,66	0,58	2,3440	5,67	0,71	2,3065
4 ( $n = 6$ )	4,64	0,77	1,5086	4,65	0,78	1,8630
5 ( $n = 4$ )	1,52	0,38	1,7290	1,69	0,42	1,7666
6 ( $n = 3$ )	0,60	0,20	1,1249	0,70	0,23	1,1657
7 ( $n = 6$ )	2,38	0,40	1,6646	3,65	0,61	2,1479
$n_{\text{средн.}} (\sum n = 36)$	19,24			22,99		
Средний $k_{\text{усв.}}$	0,53			0,64		

Обозначения:  $n_{\text{средн.}}$  — среднее количество очков;  $k_{\text{усв.}}$  — коэффициент усвоения;  $S_j$  — стандартное отклонение.

Как следует из данных табл. 2, среднее количество полученных баллов не намного, но выше у учеников группы № 2 ( $n_{\text{средн.}} = 22,99$ ). Соответственно выше и средний коэффициент усвоения: у учеников группы № 2 средний коэффициент усвоения  $k_{\text{усв.}} = 0,64$ , а у учеников группы № 1 средний  $k_{\text{усв.}} = 0,53$ .

Из анализа коэффициентов усвоения по отдельным заданиям (рис. 4), видно, что в заданиях 1—3, где проверялись навыки называть вещества, используя номенклатуру IUPAC (1), различать углеводороды (алканы), спирты, карбоновые кислоты и высокомолекулярные соединения по их структурным формулам (2), умение писать структурные формулы соединений (3), коэффициенты усвоения выше у учеников группы № 2 ( $k_{\text{усв.}} = 0,71$ ;  $k_{\text{усв.}} = 0,77$ ;  $k_{\text{усв.}} = 0,71$ ) по сравнению с учениками группы № 1 ( $k_{\text{усв.}} = 0,62$ ;  $k_{\text{усв.}} = 0,59$ ;  $k_{\text{усв.}} = 0,58$ ). Почти не отличаются коэффициенты усвоения в задании 4, где требовалось сравнить вещества по их физическим свойствам, используя данные справочников ( $k_{\text{усв.}} = 0,77$  у группы № 1 и  $k_{\text{усв.}} = 0,78$  у группы № 2). Незначительно отличаются коэффициенты усвоения в расчетных задачах 5 и 6 ( $k_{\text{усв.}} = 0,38$  и  $k_{\text{усв.}} = 0,20$  у группы № 1, а у группы № 2, соответственно  $k_{\text{усв.}} = 0,42$ ;  $k_{\text{усв.}} = 0,23$ ). Самая большая разница между величинами коэффициента усвоения наблюдалась в задании 7 ( $k_{\text{усв.}} = 0,40$  у груп-

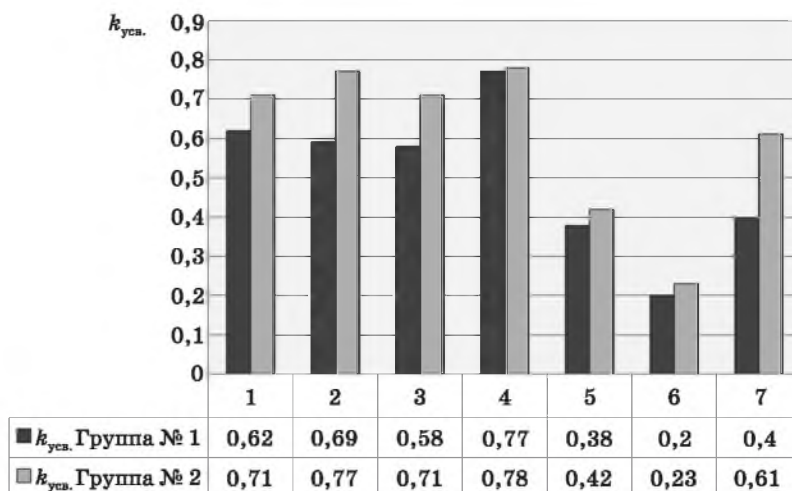


Рис. 4. Коэффициенты усвоения в заключительной контрольной работе

пы № 1 и  $k_{\text{усв.}} = 0,61$  у группы № 2), где было необходимо составить мысленную картину о распространении и использовании органических веществ. Полученные результаты позволяют сделать вывод о преимуществе системного подхода в создании единой системы понятия.

## ВЫВОДЫ

В нашем исследовании при формировании понимания понятий соблюдались три взаимосвязанных педагогических аспекта — планирование, организация и оценивание.

*Планирование* освоения понятия «Органические вещества» в соответствии с разработанной четырехэтапной моделью формирования понимания понятий способствует возбуждению познавательного интереса учеников, развитию их логического мышления и укреплению единой системы восприятия химических понятий.

*Организация* проведенного педагогического исследования, в котором сравнивались два разных подхода при структурировании темы «Органические вещества» в 9-м классе, подтвердила нашу гипотезу. Наиболее результативным оказался системный подход, который позволяет формировать единое целостное понимание о свойствах органических соединений лучше, чем линейный подход.

*Оценивание* разработанной методики осуществлялось на основании заключительной контрольной работы и самооценки учеников. В экспериментальной группе № 2, работающей на основе системного подхода, средний коэффициент усвоения знаний оказался на 0,11 балла выше, чем в группе № 1, в которой применялся линейный подход.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Regulations on national standards in basic education and subjects standards for basic school <<http://www.likumi.lv/doc.php?id=150407&from=off>> (Latvian).
2. *Gorskis M., Rudzitis G.* General chemistry. Methodological aid. Riga, 2006. (Latvian).

3. *Andersone R.* <[http://priede.bf.lu.lv/grozs/Didaktika/LU\\_64\\_2006/Andersone.doc](http://priede.bf.lu.lv/grozs/Didaktika/LU_64_2006/Andersone.doc)> (Latvian).
4. *Крейле С., Круминя А.* // *Chemija mokykloje-2010.* Kaunas, 2010. С. 70—77.
5. *Травникова О.* // *Chemistry education — 2008.* Riga, 2008. С. 116—119.
6. *Broks A.* *Systemology of Education.* Riga, 2000 (Latvian).
7. *Маркина И. В.* // *Современный урок химии.* Ярославль, 2008.
8. *Зайцев О. С.* // *Актуальные проблемы модернизации многоуровневого химико-педагогического и химического образования.* СПб., 2003.
9. *Томина Л., Круминя А.* // *Chemija mokykloje-2008.* Kaunas, 2008. С. 20—23.
10. *Praulite G.,* *Methods of the Education of Biology.* Riga: RaKa, 2008 (Latvian).

УДК 378:54

**Р. БИЛБОКАЙТЕ**

## **ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИЗУАЛИЗАЦИИ: ОЦЕНКА МНЕНИЯ ЭКСПЕРТОВ — УЧИТЕЛЕЙ ХИМИИ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Современные технологии расширяют свои границы, все более затрагивая различные сферы жизни. Внедрение информационно-коммуникационных технологий в школах открывает новые возможности для неограниченного получения информации, стимулирующее расширение кругозора учащихся и углубление их знаний и навыков. У учителей появляется больше возможностей в организации интересных уроков, поскольку компьютеры могут отобразить то, что другими способами продемонстрировать невозможно. Особое значение компьютерные технологии имеют в естественнонаучной области. Естественнонаучные дисциплины требуют ясного и образного представления, поскольку они изучают натуральные объекты, существующие в природе, но невидимые из-за ограниченных возможностей зрения человека. Люди не могут увидеть молекулу, живую клетку, зафиксировать химические реакции, если они происходят внутри организма. Такие вещи нужно представлять как можно более четко, поскольку ученики должны понять зрительные образы, собрать и сохранить их в памяти. Компьютерные технологии помогают наглядно отобразить объекты, рассматриваемые на уроках естественнонаучных дисциплин. Наглядность как процесс особенно необходима в тех случаях, когда явление или структура кодируются формулами, уравнением, условными знаками, схемой и т. д. В таких случаях школьник должен иметь хорошо развитые навыки образного мышления, поскольку иначе не сможет отобразить необходимый объект или явления.

Визуализация помогает усвоить сложные понятия, поэтому в последнее время этой технологии уделяется все больше внимания ученых [1—5 и др.]. Процесс визуализации требует пространственных способностей и ментальных моделей. Первые помогают создать мысленные процессы движения различных объектов, а ментальные модели как аналоги объектов или явлений в соз-

нании трансформируются так, чтобы было возможно на их основе формирование новых объектов. Они отражают реальность, воспринимаемую личностью на соответствующем уровне, поэтому, как и визуализация, особенно широко исследуются в естественнонаучном образовании.

## ПРОБЛЕМАТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В теоретическом аспекте визуализация помогает усовершенствовать когнитивные процессы, активизирует учебную деятельность, но не совсем ясно, по каким причинам педагоги применяют компьютерную визуализацию. Что побуждает их это делать? Замечают ли педагоги те явления, которые акцентируют ученые? Для выявления *проблемы* ставятся вопросы: Какие факторы определяют применение визуализации на уроках химии? Как их можно назвать и охарактеризовать?

*Объект исследования* — факторы, определяющие использование наглядности.

*Цель исследования* — раскрытие мнения педагогов о факторах, определяющих использование визуализации на уроках химии.

## МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Используемый нами подход опирается на обучающую парадигму, акцентирующую новые взаимоотношения между учителем и учеником, а также на значимость создания новой обучающей среды в процессе обучения. Новая парадигма отмечает последовательное учение и актуализирует процесс, при котором развиваются знания, понимание, способности, ценности. При этом учитель должен предоставить обучающие пособия, которые помогут каждому воспитаннику учиться, исходя из его личных способностей. Создание подходящей для учения обстановки — задача каждого педагога, поэтому применение компьютерной визуализации в процессе обучения химии необходимо и обязательно в целях обеспечения качественного образования.

Согласно теории конструктивизма [6, 7], обучение должно быть последовательным, переходящим от одной детали к другой, пока не сформируется твердая основа знаний. Новая информация дополняет старую, поэтому знания усваиваются наиболее полно. Суть конструктивизма в том, что в процессе обучения должны активизироваться все возможные способы мышления [8], которые создают возможность для индивидуального конструирования [9] своих знаний. Поэтому использование визуализации в процессе обучения химии позволяет сделать увеличивающиеся потоки наглядной информации понятными, доступными и отобранными по определенным оценочным критериям.

Концепция непрерывного обучения [10] акцентирует парадигму учения через всю жизнь. Согласно данной точке зрения визуализация должна применяться не только в общеобразовательных, но и в высших школах, как гарантия того, что в будущем люди смогут понимать образные коды. В контексте концепции непрерывного обучения визуализация становится актуальной частью личности и всего общества, которая обосновывает необходимые навыки в постмодернистском мире поколения визуальной культуры [11].

*Методы исследования:* анализ научной литературы, контент-анализ, логическая индукция.

## ОРГАНИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения цели исследования был выбран метод опроса, использовались и анкеты с вопросами открытого и закрытого типа. В данной статье анализируются ответы открытого типа. Исследование проводилось в октябре — ноябре 2009 г. Содержание исследования было отобрано по целевому принципу, который означал, что исследователь осознанно остановился на категории учителей, имеющих квалификацию экспертов. На основе данных Министерства образования, было установлено, в каких школах Литвы работают учителя-эксперты по химии. Респонденты в исследовании должны были участвовать добровольно, поэтому некоторые эксперты по объективным для них причинам отказались от участия. Основными причинами отказа стали напряженный период в школах, во время которого нужно было предоставить различные образовательные планы и другие документы формального типа, а также неформальная деятельность с абитуриентами.

В исследовании участвовали семь учителей — экспертов из разных городов и районов Литвы. Исследование охватывает различные регионы Литвы, и мнение экспертов отражает сложившуюся ситуацию в географически по-разному расположенных школах. Хотя основным критерием отбора респондентов была предоставленная им квалификационная категория учителя-эксперта, но, кроме этого, был важен опыт распространения своей педагогической деятельности. Большая часть опрошенных учителей была авторами и соавторами различных методических пособий, активными участниками методических и научных конференций, авторами статей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Участники опроса ответили на вопросы открытого типа, которые позволили провести научный анализ. Результаты анализа предоставлены в таблице.

Анализ результатов опроса свидетельствует о том, что учителя химии применяют на уроках компьютерную визуализацию для того, чтобы заинтересовать учащихся. Визуализация стимулирует учебную *мотивацию* школьников в процессе обучения, поэтому воспитанники хотят больше учиться, познавать химические явления и глубже их понимать. Учителя-эксперты констатируют, что «визуализация помогает заинтересовать учеников содержанием обучения», эффективность обучения увеличивается».

Вторым фактором, стимулирующим применение визуализации на уроках химии, являются *когнитивные процессы*. Самым большим желанием учителей становится желание «увидеть невидимое глазом», и это доказывает, что ученики часто не могут представить невидимые явления. Учителя применяют визуализацию и для объяснения сложных тем («чаще всего используется для выяснения или объяснения теоретических вещей, вызывающих наибольшие затруднения»). Поэтому становится понятным, что визуализация особенно часто применяется в целях облегчения процесса усвоения. Компьютерная визуализация открывает возможность увидеть скрытые процессы, незримые феномены сделать зримыми, поэтому облегчается перцептуальная деятельность школьников. Учителя замечают, что визуализация может помочь «продемонстрировать ученикам трудно представляемые вещи», показывает, как наглядность компенсирует нехватку воображения. Таким образом, созданные ментальные модели транс-

**Факторы, определяющие использование компьютерной визуализации**

Категория	Субкатегория	Основные положения
Мотивация	Стремление заинтересовать	«усиление мотивации в обучении», «увеличить мотивацию, заинтересовать преподаваемым предметом»; «заинтересованность учащихся преподаваемым уроком»; «стремление заинтересовать предметом во время внеурочной деятельности»
Когнитивные процессы	Перцепция	«...<...> чтобы он увидел то, что невозможно увидеть глазом, например, атомы, реакции и т. д.»; «чаще всего используется для выяснения или объяснения теоретических вещей, вызывающих наибольшие затруднения»; «<...> возможность показать то, что невозможно почувствовать органами чувств, более глубокие знания учащихся, также возможность выбора визуализации разного вида, поскольку использование только информационных технологий не будет эффективным»
	Недостаточность воображения	«для меня это желание продемонстрировать ученикам трудно воображаемые вещи»; «объект химии — материал... Микромир, его структуру, переходы сложно предоставить, чтобы включилось и было задействовано воображение учеников»
	Внимание	«<...> мобилизация к работе»
	Память	«быстро повторить теоретический материал»
Обратная связь	Рефлексия	«<...> ускорить оценивание, рефлексию»
	Обобщение	«<...> обобщить изложенный материал»
	Основа для активизации	«наглядность — один из важнейших принципов современной дидактики при применении активных методов»; «схемы, таблицы, карты понятий весьма важны»
Эффект элиминированной опасности	Более безопасная работа	«<...> демонстрация экспериментов, которые из-за их сложности или опасных материалов не могут быть реально проведены, проведение учащимися лабораторных испытаний, обучение работе с приборами»; «часть химических препаратов являются ядовитыми, взрывоопасными, их свойства невозможно продемонстрировать, используя реальные материалы»; «<...> особенно опыты, действие приборов»

формируются и соединяются с вербальными кодами, поэтому понятия, явления становятся более понятными и мысленно представляемыми. Ученик лучше ориентируется в теоретическом материале, свободнее оперирует понятиями и лучше запоминает информацию. Сам образ понятого явления становится более точным и правильным. Учителя химии также подчеркивают, что «объект химии — материал», поэтому учащимся очень важно выяснить, каковы свойства материала, чтобы они в будущем могли правильно решать задачи, в которых требуется применение теоретических знаний. Изображения в большей степени концентрируют учеников на мыслительном процессе, чем словесная информация, усиливается внимание на зрительном объекте и передаваемой учителем информации, поэтому быстрее происходит запоминание. Исходя из этого, можно утверждать, что визуализация помогает педагогам не только облегчить перцепцию учеников, но также активизирует воображение, внимание и память.

Следовательно, выводы из теоретических работ, доказывающие положительное влияние визуализации на когнитивные процессы подтверждаются и во время практической работы учителей.

Учителя химии обращают внимание и на другие факторы, стимулирующие их к применению визуализации в процессе обучения. Анализ анкет позволил выделить такой значимый фактор, как *обратная связь*, которую ощущают учителя химии во время урока, на котором применялась компьютерная визуализация. В анкетах отмечается, что ученики быстрее понимают явления и могут делать обобщения о них, они легче выносят оценочные суждения. Это свидетельствует о том, что благодаря визуализации школьники на уроках легче оценивают важнейшие потоки информации, выделяют главное и могут его проанализировать, поэтому успешно выполняют метакогнитивные процессы — рефлекссию и обобщения. Учителя обращают внимание на то, что применение визуализации активизирует учеников, они интересуются, спрашивают, выполняют задания, а не пассивно сидят на уроке. Значит, обратная связь выражается не только в ученической рефлексии, обобщении, но и в активной работе на уроке, когда лидером является не учитель, а учащиеся. Школьники на таких уроках свободно выражают свои мысли, поэтому на основании их метакогнитивных навыков учителя замечают, в какой области ученики ошибаются или не совсем правильно понимают явления. Активность обуславливает возможность заметить, какие знания нужно углублять, какие компетенции расширять.

Еще одним фактором, который стимулирует применение учителями компьютерной визуализации на уроках химии, является *эффект элиминированной опасности*. Данный фактор особенно значим на уроках химии, поскольку обучающий материал основан на химических опытах, экспериментах, которые могут принести вред здоровью. Учителя придерживаются мнения, что «многие химические препараты ядовиты, взрывоопасны, их свойства нельзя продемонстрировать, используя реальные материалы». Значит, в случае ограничения эффекта опасности образовательный процесс становится более действенным.

## ВЫВОДЫ

- Применение компьютерной визуализации при обучении химии в школах обуславливают четыре фактора: усиление учебной мотивации школьников, активизация когнитивных процессов, обратная связь и элиминация опасных эффектов во время урока.

- Применяя компьютерную визуализацию на уроках химии, учителю легче заинтересовать учащихся содержанием преподаваемого предмета, воспитанники чаще хотят понять химию и получить необходимые навыки при обучении. Активизация когнитивных процессов также стимулирует применение педагогами компьютерной визуализации: ученики лучше понимают сложную, реально незримую, другими чувствами не осязаемую информацию, поэтому сложные явления становятся более доступными для понимания. Когда ученики понимают учебный материал, они могут сосредоточить внимание на более сложных вещах, лучше запоминают и представляют их.

- Учителя химии применяют компьютерную визуализацию и для более эффективной обратной связи, которая выражается в ученической рефлексии и в обобщении учебного материала. На основании деятельности метакогнитивных



процессов учителя могут понять, что вызывает трудности для школьников, и своевременно помочь на уроке. Компьютерная визуализация на уроках химии позволяет избежать опасности, которая появляется при выполнении опытов и экспериментов с опасными материалами. Таким образом, познание явлений становится более глубоким, что обуславливает более действенное образование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Badal R., Soonho K., Owens J., Beck H.* // International Journal of Engineering Education. 2006. Vol. 22, № 6. P. 1210—1218.
2. *Coleman, W. F., Fedosky, E. W.* // Journal of Chemical Education. 2006. Vol. 83, № 2. P. 336.
3. *Coleman W. F., Fedosky E. W., Charistos N. D.* et al. // Journal of Chemical Education. 2005. Vol. 82, № 11. P. 1741—1742.
4. *Cox J. R.* // Biochemistry & Molecular Biology Education. 2006. Vol. 34, № 1. P. 12—16.
5. *Herráe A.* // Biochemistry & Molecular Biology Education. 2006. Vol. 34, № 4. P. 255—261.
6. *Sutinen A.* // Studies in Philosophy & Education. 2008. Vol. 27, № 1. P. 1—14.
7. *Cooper L. Z.* // Knowledge Quest. 2008. Vol. 36, № 3. P. 14—19.
8. *Gulati S.* // Innovations in Education & Teaching International. 2008. Vol. 45, № 2. P. 183—192.
9. *Seaman J. A.* // Journal of Experiential Education. 2006. Vol. 29, № 2. P. 210—212.
10. *Ruškus J., Mažeikiene N., Balčiūnas S.* // Pedagogika. 2003. Т. 69. P. 180—188 (на литовском языке).
11. *Aramavičiūtė V., Martišauskienė E.* // Pedagogika. 2006. Т. 84. P. 33—44 (на литовском языке).

УДК 372.854+37.012.4

Д. Я. ПРИЕДЕ, А. А. КРУМИНЯ

## ПОНИМАНИЕ УЧАЩИМИСЯ УЧРЕЖДЕНИЙ РАЗНЫХ ТИПОВ СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТВИИ СУЩНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

### ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом все большее количество европейских стран, выдвигая и формулируя общие цели образования, ориентируют их на результаты процесса обучения. Внимание уделяется тому, что знают и умеют делать учащиеся на заключительном этапе каждого звена учебного процесса.

В настоящее время в Латвии актуально естественнонаучное образование и осуществляются реформы в разных отраслях естественных наук. Программы учебных предметов естественнонаучного цикла ориентированы не только на усвоение конкретных знаний, но и на формирование единого естественнонаучного мировоззрения. Это единство могли бы обеспечить взаимно интегриро-

ванные программы естественнонаучных предметов. В настоящее время в общеобразовательных средних школах и в средних профессиональных школах Латвии программа химического образования реализуется различными способами.

Цель нашего исследования — выяснить, как различные подходы (дисциплинарный или междисциплинарный) влияют на понимание и знание предмета химии учащимися средних учебных заведений, проанализировать представления выпускников средних учебных заведений о сущности разных химических процессов, происходящих в окружающей среде.

## РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Во многих странах мира реализуется реформа химического образования. Важной причиной для осуществления реформы является возрастающее недовольство содержанием многих программ по химии: они отдалены от личных интересов студентов, от проблем современного общества и технологий, и, наконец, от современной химии. Исследования ученых разных стран доказали, что содержание программ по химии устарело и потеряло популярность среди учащихся [1]. Это не способствует развитию познавательных навыков [2], в связи с чем существует несоответствие между пожеланиями учащихся и решениями, предлагаемыми педагогами [3]. Содержание программ не меняется, так как педагоги боятся перемен и им необходимо руководство для реализации этих перемен [4].

Направленность химического образования на концептуальное понимание содержания науки никак не связана с функциональностью химических знаний в нашей повседневной жизни — в быту, в окружающей среде, в выборе будущей специальности студентами и, что самое существенное, с изменением и будущим развитием общества. Можно сказать, что до сих пор акцент в программах по химии ставится на освоение законов, и только за этим следует применение достижений химии. Забывается тот факт, что существенными являются процессы и продукты, используемые обществом, и только потом следует понимание [5]. Реализация связи между учебным предметом «Химия» и изменениями в обществе и технологиях осуществляется и в так называемых программах STS (science /technology /society — наука /технология /общество) [6], и в контекст-основанных программах. Начиная с 80-х гг. XX в. в химическое образование многих стран начато внедрение контекст-основанных программ, например, таких как проект США «Chemistry in the Community» (ChemCom) и проект, реализованный в Великобритании «Salters Chemistry». Сравнительно недавно начато внедрение новых программ: в США — «Chemistry in Context: Applying Chemistry to Society» (CiC), в Германии — «Chemie im Kontext» (ChiK) [7].

## ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ЛАТВИИ

В Латвии существуют два типа учебных заведений, предоставляющих выпускникам основной школы возможность продолжить образование: общие средние школы, гимназии, а также, профессиональные средние школы, в которых обучаемые имеют возможность за четыре года получить среднее образование и избранную профессию с правом продолжить образование в высшем учебном заведении.

В общеобразовательных и профессиональных средних школах Латвии, начиная с 2008 г., реализуется новый стандарт образования по естественнонаучным предметам, в том числе и по химии. При создании стандарта руководствовались основным принципом о том, что ученик должен иметь мотивацию для изучения химии, потому что полученные им знания будут необходимы не только для освоения профессий, связанных с химией, но и в повседневной личной и общественной жизни. Этот подход предусматривает включение в содержание предмета химии элементов экологического образования. Стандартом предусмотрено рассмотрение в курсе химии таких вопросов, связанных с экологическим образованием, как: «Познание ценностей научных открытий, изобретений и исследований по химии», «Развитие технологий по химии и их влияние на общество», «Влияние личности и общества на качество окружающей среды» [8].

В средних профессиональных учебных заведениях Латвии в соответствии со стандартом профессионального образования учащиеся осваивают два предмета: *химию* и *экологию*, поэтому реализуется дисциплинарный подход к освоению данных предметов. В частности, в курсе *экологии*, начиная с 2000 г., реализуется программа, разработанная в пределах программы PHARE (Poland, Hungary Aid for the Reconstruction of the Economy), предназначенной для финансовой поддержки стран Центральной и Восточной Европы в период экономического перехода.

Дисциплинарный подход в разных отраслях обучения играл и все еще играет значительную роль, но надо признать, что это не всегда является лучшим способом для познания и устранения общественных проблем, связанных с конкретной областью. Такой подход означает, что проблема (в том числе и экологическая проблема, связанная с химией) формулируется и решается в пределах данной области. Таким образом, теряется социальная значимость конкретной проблемы, иногда даже происходит отдаление от реальной жизненной ситуации [9]. Из-за небольшого количества часов, отведенных на освоение химии, у педагога профессиональной средней школы нередко не хватает времени для того, чтобы на уроках химии акцентировать изменения в окружающей среде, вызванные химическими веществами и процессами. В свою очередь, на уроках экологии педагог не всегда компетентен в вопросах, связанных с протеканием химических процессов в окружающей среде.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В целях выяснения, какой из двух подходов (дисциплинарный или междисциплинарный) лучше способствует усвоению и пониманию химии учащимися и дает лучшие результаты, мы провели исследование в двух высших учебных заведениях Латвии — в Латвийском университете (ЛУ) и в Рижском техническом университете (РТУ). Студенты первого курса, выпускники общеобразовательных и профессиональных средних школ предыдущего учебного года выполняли тест проверки знаний закрытого типа о влиянии химических веществ на окружающую среду.

Тест проверки знаний был составлен в соответствии со стандартом по химии для латвийских средних школ. Валидность заданий теста была определена

на основе анализа результатов пробного теста. Были рассчитаны степень сложности и коэффициент дискриминации тестовых заданий. Для их определения были использованы результаты лучшей и худшей четверти респондентов. После расчета этих параметров провели отбор тестовых заданий — исключили из теста слишком легкие и слишком сложные задания. Для статистической обработки использовали двадцать четыре тестовых вопроса, коэффициент дискриминации которых  $D \geq 0,5$ . На каждый вопрос были предложены четыре варианта ответов, один из которых являлся правильным. Для каждого вопроса был рассчитан средний коэффициент усвоения  $k_y$ , в каждой группе респондентов определены стандартное отклонение,  $S_j$  и дисперсия,  $\delta^2$ . Для обработки результатов были использованы программы Microsoft Excel un SPSS (Statistical Package for Social Sciences).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование студентов проходило в первом семестре 2009/10 академического года. Новый государственный учебный стандарт был введен в 2008/09 учебном году. Это означает, что наши респонденты, получившие среднее образование в общеобразовательной средней школе, химию изучали в соответствии с предыдущим стандартом. В свою очередь, практически все выпускники средних профессиональных школ освоили оба предмета — *химию* и *экологию*.

К исследованию были привлечены студенты первого курса двух высших учебных заведений Латвии, выбор будущей профессии которых связан с химией и/или экологией. Респонденты были разделены на три группы: группа респондентов № 1 — студенты первого курса РТУ, выпускники общеобразовательных школ ( $N = 44$ ); группа респондентов № 2 — студенты первого курса РТУ, выпускники профессиональной средней школы ( $N = 40$ ); группа респондентов № 3 — студенты первого курса химического факультета ЛУ, выпускники общеобразовательных средних школ ( $N = 30$ ).

Анализ результатов теста проверки знаний показал, что, независимо от того, какой тип среднего учебного заведения заканчивал выпускник (т. е. знания о химических процессах в окружающей среде освоил в одном или в двух учебных предметах), уровень усвоения знаний студентов первого курса о химических процессах в окружающей среде в основном является посредственным (количество правильных ответов во всех группах респондентов варьируется в пределах от 60,4 до 67,4 %,  $k_y = 0,60—0,67$ ). Анализ ответов студентов приведен в таблице.

В тест проверки знаний были включены четыре набора вопросов: *кислород, воздух; соединения неметаллических элементов (сера, фосфор, углерод); реакции неорганических веществ; органические соединения*.

Отвечая на набор вопросов по теме: *кислород, воздух* лучших результатов достигли студенты первого курса химического факультета ЛУ (в среднем 77,8 % правильных ответов), а самые слабые результаты были у студентов, закончивших профессиональную среднюю школу (в среднем 58,3 % правильных ответов).

## Результаты теста знаний в разных группах респондентов

Набор вопросов	№ во- проса	Группа респондентов								
		№ 1			№ 2			№ 3		
		$K_y$	$\delta^2$	$S_j$	$K_y$	$\delta^2$	$S_j$	$K_y$	$\delta^2$	$S_j$
Кислород, воздух	1	0,84	0,0054	0,074	0,55	0,0001	0,012	0,70	0,0011	0,033
	2	0,89	0,0014	0,037	0,65	0,0008	0,029	0,97	0,0048	0,069
	3	0,80	0,0280	0,053	0,50	0,0011	0,033	0,67	0,0020	0,045
	4	0,84	0,0054	0,074	0,75	0,0048	0,069	0,93	0,0006	0,024
	7	0,34	0,0228	0,151	0,45	0,0028	0,053	0,73	0,0004	0,020
<i>Среднее</i>		0,74			0,58			0,80		
Соединения не- металлических элементов	8	0,82	0,0074	0,086	0,70	0,0048	0,069	0,80	0,0088	0,094
	9	0,73	0,0024	0,049	0,65	0,0024	0,049	0,67	0,0017	0,041
	10	0,36	0,0104	0,102	0,45	0,0011	0,033	0,43	0,0033	0,057
	15	0,50	0,0020	0,045	0,45	0,0011	0,033	0,37	0,0067	0,082
	17	0,59	0,0001	0,008	0,60	0,0008	0,029	0,93	0,0216	0,147
	22	0,52	0,0060	0,077	0,60	0,0001	0,008	0,67	0,0020	0,045
<i>Среднее</i>		0,58			0,54			0,58		
Реакции неорга- нических ве- ществ	6	0,64	0,0009	0,030	0,85	0,0041	0,064	0,83	0,0032	0,057
	13	0,66	0,0014	0,038	0,75	0,0007	0,027	0,70	0,00006	0,008
	14	0,80	0,0082	0,091	0,85	0,0041	0,064	1,00	0,0146	0,121
	18	0,71	0,0032	0,057	0,70	0,00006	0,008	0,60	0,0009	0,030
	19	0,18	0,0206	0,144	0,40	0,0112	0,106	0,40	0,0112	0,106
	20	0,32	0,0082	0,091	0,50	0,0046	0,068	0,57	0,0017	0,042
	21	0,59	0,0001	0,011	0,70	0,00006	0,008	0,67	0,00001	0,004
<i>Среднее</i>		0,56			0,68			0,68		
Органические со- единения	11	0,53	0,0039	0,063	0,55	0,0007	0,027	0,77	0,0020	0,045
	12	0,64	0,0002	0,013	0,65	0,0003	0,018	0,67	0,0000	0,000
	16	0,59	0,0013	0,036	0,60	0,00002	0,004	0,83	0,0051	0,072
	23	0,77	0,0020	0,045	0,45	0,0051	0,072	0,37	0,0180	0,134
	24	0,90	0,0106	0,103	0,80	0,0072	0,085	0,70	0,0002	0,013
<i>Среднее</i>		0,67			0,61			0,67		
$\Sigma_{\text{ср.}}$		0,64			0,60			0,68		





процессах, происходящих в окружающей среде, зависят не только от учебных достижений учащегося, но и от учебного заведения, в котором сегодняшний студент изучал химию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Osborne J., Collins S. // International Journal of Science Education. 2001. Vol. 23, № 5. P. 441—467.
2. Zoller U. // Journal of Chemical Education. 1993. Vol. 70. P. 195—197.
3. Yager E. R., Weld J. D. // International Journal of Science Education. 2000. Vol. 21, № 2. P. 169—194.
4. Rannikmae M. Operationalisation of Scientific and Technological Literacy in the Teaching of Science. PhD thesis. Tartu University, Estonia, 2001.
5. Holbrook J. // Chemical Education International. 2005. Vol. 6, № 1. [www.iupac.org/publications/cei](http://www.iupac.org/publications/cei) (02.03.2010.)
6. Zoller U. J. // Chemistry Education: Research and Practice. 2004. Vol. 5, № 2. P. 95—97.
7. De Jong O. // Chemical Education International. 2007/2008. Vol. 8, № 1. <http://old.iupac.org/publications/cei/vol8/index.html> (20.02.2010.)
8. Содержание учебного процесса и требования к его усвоению. Химия, ISEC, 2008. P. 38.
9. Van Dam-Mieras R. // Chemistry International. 2007. Vol. 29, № 4. <http://iupac.org/publications/ci/2007/2904/index.html> (16.02.2010.)

УДК 54:378.147+(159.937—057.875)

В. А. ХАЛЕЦКИЙ

## КАК ВОСПРИНИМАЮТ ХИМИЮ СТУДЕНТЫ-ПЕРВОКУРСНИКИ ИНЖЕНЕРНЫХ, ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ И ГУМАНИТАРНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, формирующей наши представления об окружающем мире и в значительной степени определяющей развитие современной цивилизации. Поэтому роль химического образования так велика. Однако его эффективность во многом зависит от того, каково отношение к химии в обществе, как ее воспринимают сами учащиеся и студенты. К сожалению, согласно результатам исследования, проведенного в сентябре 2009 г. Всероссийским центром изучения общественного мнения (ВЦИОМ), наиболее часто при ответе на вопрос «Какие предметы из преподающихся сейчас в школе, скорее всего, совершенно не понадобятся детям в жизни?» называют химию [1]. Кроме того, социологические опросы, проведенные в последние годы в странах Европейского союза и Российской Федерации показали снижение общего уровня знаний в области естественных наук [2, 3].

В связи с этим представляло интерес выяснить, как воспринимают химию студенты-первокурсники белорусских вузов различных специальностей.



## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения отношения к химии как науке и учебной дисциплине в 2009/10 учебном году было проведено анкетирование, в котором приняло участие 1567 студентов 31 специальности, обучающихся в Брестском государственном техническом университете, Брестском государственном университете имени А. С. Пушкина и Гродненском государственном университете имени Янки Купалы. Специальности, на которых обучаются опрошенные студенты, составляют следующие четыре группы: 1) инженерные (в т. ч. машиностроение, электроника, строительство, водное хозяйство); 2) гуманитарные; 3) естественнонаучные, связанные с химией (биология, химия); 4) естественнонаучные, с химией непосредственно не связанные (география, физика). Перечень специальностей, количество студентов, принявших участие в анкетировании в каждом вузе, и их доля от общего количества обучающихся на данной специальности приведены в табл. 1.

Таблица 1

### Специальности и количество студентов, принявших участие в анкетировании

Наименование и код специальности	Количество студентов, принявших участие в анкетировании; их доля от общего числа студентов, обучающихся по данной специальности (%)		
	УО «БрГТУ»	УО «БрГУ имени А. С. Пушкина»	УО «ГрГУ имени Янки Купалы»
<i>Инженерные специальности (машиностроение)</i>			
1-36 01 01 Технология машиностроения	84; 100,0	—	—
1-36 01 03 Технологическое оборудование машиностроительного производства	—	—	—
1-36 01 04 Оборудование и технологии высокоэффективных процессов обработки материалов	—	—	36; 100,0
1-37 01 06 Техническая эксплуатация автомобилей	51; 98,1	—	39; 65,0
1-37 01 07 Автосервис	—	—	—
1-53 01 01 Автоматизация технологических процессов и производств	24; 100,0	—	—
<i>Инженерные специальности (электроника)</i>			
1-36 04 02 Промышленная электроника	48; 100,0	—	30; 100,0
1-38 02 01 Информационно-измерительная техника	—	—	23; 76,7
1-40 03 01 Искусственный интеллект	89; 74,2	—	—
1-53 01 02 Автоматизированные системы обработки информации	—	—	—
<i>Инженерные специальности (строительство)</i>			
1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций	344; 91,4	—	—

Окончание табл. 1

Наименование и код специальности	Количество студентов, принявших участие в анкетировании; их доля от общего числа студентов, обучающихся по данной специальности (%)		
	УО «БрГУ»	УО «БрГУ имени А. С. Пушкина»	УО «ГрГУ имени Янки Купалы»
1-70 02 01 Промышленное и гражданское строительство		—	81; 90,0
1-70 02 02 Экспертиза и управление недвижимостью		—	—
1-70 03 01 Автомобильные дороги		—	—
<i>Инженерные специальности (водное хозяйство)</i>			
1-70 04 02 Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна	50; 100,0	—	—
1-70 04 03 Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов	74; 100,0	—	—
1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство	75; 100,0	—	—
<i>Гуманитарные специальности</i>			
1-01 02 01 Начальное образование	—	50; 76,9	—
1-03 01 06 Изобразительное искусство и черчение	—		—
1-02 01 02 История	—	81; 90,0	—
1-02 03 03 Белорусский язык и литература	—	31; 81,6	—
1-03 04 03 Практическая психология	—	—	75; 71,4
1-23 01 04 Психология	—	55; 98,2	—
<i>Естественнонаучные специальности, связанные с химией</i>			
1-02 04 04 Биология	—	45; 81,8	—
1-02 04 06 Химия	—		—
1-33 01 01 Биоэкология и 1-31 01 01 Биология	—	48; 90,6	—
1-49 01 01 Технология хранения и переработки животного сырья	—	25; 100,0	—
<i>Естественнонаучные специальности, не связанные с химией</i>			
1-02 04 05 География и 1-31 02 01 География	—	66; 88,0	—
1-02 05 02 Физика	—	—	43; 71,6

К естественнонаучным специальностям также была отнесена специальность 1-49 01 01, поскольку ее учебные планы предусматривают глубокое изучение цикла химических дисциплин.

Использовали закрытые вопросы анкеты. Анкетирование проводили анонимно. Для обеспечения объективности результатов у студентов тех специальностей, где изучение химии продолжается в университете, анкетирование проводили в начале семестра на первой лекции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка анкет студентов показала, что разделение всех специальностей на четыре группы является оправданным, поскольку в пределах каждой группы результаты анкетирования оказались очень близки. Также хорошо соотносятся между собой данные опроса для студентов одинаковых специальностей, но обучающихся в различных вузах.

Ряд вопросов анкеты был сформулирован таким образом, чтобы выяснить восприятие студентами химии, как учебной дисциплины, изучаемой в школе. Ответы на вопрос «*Как вы относились к урокам химии в средней школе?*», сгруппированные в зависимости от специальности, представлены в табл. 2.

Таблица 2

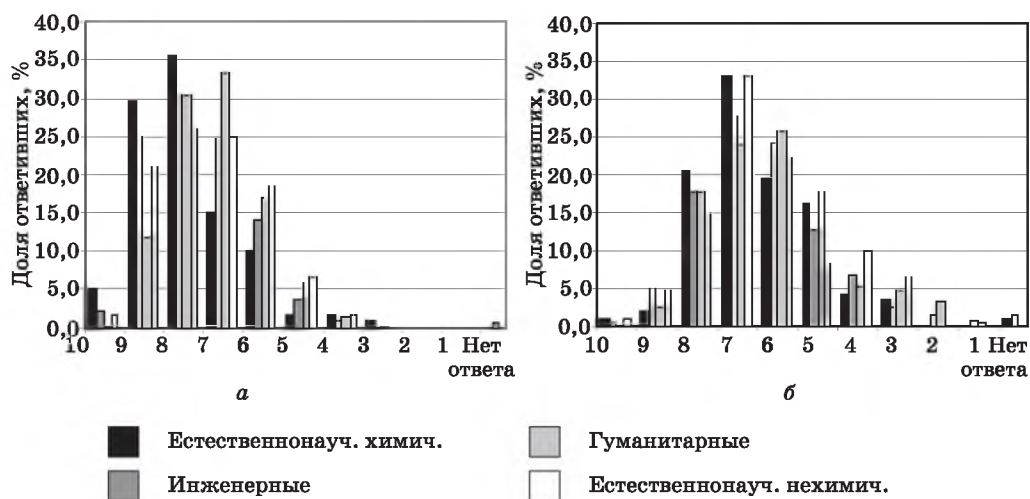
Отношение студентов к урокам химии в средней школе

№ п/п	Варианты ответов	Доля положительных ответов (%) студентов следующих групп специальностей			
		Инженерные	Гуманитарные	Естественнонаучные	
				Нехим.	Химич.
1	Уроки химии были самыми любимыми	3,0	2,7	1,8	16,9
2	Уроки химии нравились	32,3	27,7	32,1	50,0
3	Нейтральное отношение	48,9	49,3	47,7	25,4
4	Уроки химии не нравились	10,6	15,8	10,1	5,9
5	Уроки химии были самыми нелюбимыми	4,9	4,5	8,3	1,7

Как видно, студенты всех специальностей, напрямую не связанных с химией, дают очень близкие ответы. Чуть меньше половины опрошенных нейтрально относятся к урокам химии, доля отрицательных ответов составляет порядка 15—20 %. Как и следовало ожидать, наилучшее отношение к преподаванию химии в школе у студентов химических и биологических специальностей.

В качестве ответа на вопрос «*Какие причины на Ваш взгляд являются причиной слабой подготовки выпускников школы по химии?*» студентам были предложены следующие варианты ответов: сложность учебного материала; необходимость запоминания большого количества учебного материала; недостаточно времени для подготовки; недостаточная требовательность учителей; недостаточная помощь со стороны учителей; убежденность, что знания по химии не пригодятся в дальнейшем; отсутствие навыков самостоятельной работы. Половина опрошенных студентов нехимических специальностей выбрала ответ, связанный с ненужностью химических знаний в дальнейшей жизни. Также около трети респондентов данных специальностей отмечают сложность и большой объем учебного материала. Студенты химических и биологических специальностей приоритет отдают трудностям, связанным с большим объемом сведений, необходимых для запоминания (46,6 %); недостаточной требовательностью учителей (37,3 %); нехваткой времени для подготовки (34,7 %).

Первокурсников просили также указать, какая оценка по химии у них в аттестате, и как они сами объективно оценивают свои знания по дисципли-



Оценка студентами знаний по химии (в баллах):  
 а — оценка школьного аттестата; б — самооценка

не. Ответы на данные вопросы представлены в виде диаграммы на рисунке. Самые высокие школьные оценки по химии у студентов химических и биологических специальностей. У первокурсников нехимических специальностей также относительно высокий балл по дисциплине. Однако самооценка химических знаний у всех опрошенных ниже в среднем на 1—1,5 балла, причем распределение ответов очень близко для различных специальностей.

Большое количество вопросов анкеты было посвящено восприятию химии как науки, а также ее месту среди других важнейших естественных наук — физики и биологии. Результаты опроса представлены в табл. 3. Довольно неожиданным является то, что по большинству вопросов ответы студентов различных нехимических специальностей оказались очень близкими между собой. Более половины таких студентов положительно относятся к химической науке. Чуть меньшее количество относятся к химии нейтрально. Доля студентов, негативно воспринимающих химию, очень мала, а среди первокурсников химических и биологических специальностей таких не оказалось вообще.

Данный факт свидетельствует о необходимости учета направления подготовки будущего специалиста инженерных специальностей. Кроме того, при ответе на этот вопрос не всегда хорошо коррелируют данные, полученные для одинаковых специальностей, но в разных вузах. Студенты инженерных специальностей, чья работа будет связана сводным хозяйством, считают химию наиболее востребованной для будущей профессии. Большое число студентов строительных специальностей также отчетливо понимают важность химии.

Практически две трети первокурсников нехимических специальностей считают химию интересной наукой; среди биологов и химиков таких студентов, как и следовало ожидать, больше. Немного неожиданным оказалось то, что практически все студенты химических и биологических специальностей отметили в анкетах, что химия — сложная наука. Даже среди респондентов-гуманитариев доля таких ответов меньше.

Таблица 3

## Отношение студентов к химии как науке

Вопросы анкеты и варианты ответов	Доля положительных ответов (%) студентов следующих групп специальностей			
	Инженерные	Гуманитарные	Естественнонаучные	
			Нехимич.	Химич.
<i>Каково Ваше отношение к химии как к науке?</i>				
1) положительное	56,0	56,5	53,2	78,0
2) отрицательное	2,0	1,7	5,5	0,0
3) нейтральное	42,0	41,8	41,3	22,0
<i>Считаете ли Вы химию интересной наукой?</i>				
1) да	66,9	64,4	59,6	79,7
2) нет	12,4	13,4	15,6	4,2
3) не знаю	20,7	22,3	24,8	16,1
<i>Считаете ли Вы химию сложной наукой?</i>				
1) да	79,3	86,0	80,7	92,4
2) нет	9,8	7,2	13,8	4,2
3) не знаю	10,9	6,8	5,5	3,4
<i>Нужны ли химические знания в Вашей повседневной жизни?</i>				
1) да	53,7	65,4	58,7	68,6
2) нет	31,4	19,9	28,4	18,6
3) не знаю	14,9	14,7	12,8	12,7
<i>Как Вы думаете, какая наука в наибольшей степени ответственна за современные экологические проблемы?</i>				
1) физика	18,5	12,3	14,7	5,9
2) химия	69,2	57,2	54,1	66,1
3) биология	26,6	46,6	39,4	34,7
<i>Какая наука вносит наибольший вклад в материальные достижения нашей цивилизации?</i>				
1) физика	72,4	55,5	70,6	35,6
2) химия	31,6	39,0	23,9	49,2
3) биология	8,9	18,8	12,8	16,9
<i>Какая наука будет наиболее интенсивно развиваться в ближайшем будущем?</i>				
1) физика	58,9	38,7	58,7	25,4
2) химия	33,3	46,2	27,5	52,5
3) биология	19,4	27,1	22,0	25,4

Было интересно также рассмотреть отношение студентов к химии в сопоставлении с физикой и биологией. При ответе на данные вопросы респонденты могли выбрать несколько ответов на один вопрос. Результаты анкетирования показывают, что первокурсники всех специальностей возлагают ответственность за экологические проблемы преимущественно на химию. Удивительно,

что физика, несмотря на последствия чернобыльской катастрофы, в наименьшей степени связана в сознании студентов с проблемами окружающей среды. Материальные достижения цивилизации наоборот воспринимаются как достижения, прежде всего, физической науки. Только студенты-биологи и химики отмечают значительную роль химии. Неожиданным было малое количество ответов (порядка четверти всех опрошенных), в которых предполагается, что наиболее интенсивно будет развиваться биология.

Анализ анкет с ответом на вопрос «Как Вы считаете, будут ли востребованы знания по химии в Вашей будущей профессиональной деятельности?» показал, что в этом случае наблюдается существенное отличие в ответах в пределах группы однотипных специальностей (результаты приведены в табл. 4).

Таблица 4

**Представление студентов о востребованности химических знаний  
в будущей профессиональной деятельности**

Вуз и специальность студентов	Доля ответов (%)			Количество студентов
	Да	Нет	Не знаю	
<i>УО «БрГТУ»</i>				
Инженерные (машиностроение)	18,2	38,4	43,4	159
Инженерные (электроника)	14,6	59,1	26,3	137
Инженерные (строительство)	38,7	21,2	40,1	344
Инженерные (водное хозяйство)	52,8	13,6	33,2	199
<i>УО «БрГУ имени А. С. Пушкина»</i>				
Гуманитарные	11,5	57,6	30,9	217
Естественнонаучные, связанные с химией	71,2	4,2	24,6	118
Естественнонаучные, не связанные с химией (география)	25,8	48,8	25,8	66
<i>УО «ГрГУ имени Янки Купалы»</i>				
Инженерные (машиностроение)	32,0	33,3	34,7	75
Инженерные (электроника)	32,1	24,5	43,4	53
Инженерные (строительство)	40,7	21,0	38,3	81
Гуманитарные	9,3	56,0	34,7	75
Естественнонаучные, не связанные с химией (физика)	23,3	27,9	48,8	43

При проведении опроса студентов также просили указать, с чем у них ассоциируется слово «Химия». 15,6 % первокурсников не ответили на этот вопрос. Наибольшее количество ассоциаций (22,0 %) связано с химической реакцией, процессом, опытом, экспериментом, взаимодействием веществ. На втором месте ассоциации, связанные с химическим веществом, соединением, реагентом, реактивом (16,0 %), при этом в некоторых анкетах вещества были указаны конкретно — этанол (4,1 %), вода (1,3 %), кислоты (0,8 %), щелочи (0,3 %). В 8,5 % анкет отмечено, что химия связана с учебным предметом (школа, урок, учитель, учебник, экзамен), причем 1,2 % опрошенных дополняют свои ассоциации негативными определениями (*плохой учитель, скучные уроки*).

Следующая группа ассоциаций связана с периодической таблицей, таблицей Менделеева или непосредственно с самим Д. И. Менделеевым (7,3 %). Не-

обходимо также отметить, что эта фамилия была единственной фамилией ученого, возникающая как ассоциация при слове «химия». У 4,4 % студентов химия связана с химической посудой (пробирки, колбы), у 4,3 % — с наукой, у 3,2 % — с химическими формулами и уравнениями, у 2,2 % — со взрывами и взрывчатыми веществами.

Важно, что у группы опрошенных численностью в 2,1 % химия ассоциируется с медициной (фармацевтика, таблетки, врачи, больница). Одинаковое количество ассоциаций (по 2,0 %) связано с растворами, смесями и с химической лабораторией. 1,9 % респондентов отмечают, что химия у них ассоциируется со словом интерес, а еще у 1,8 % — с продуктами питания, напитками, ароматизаторами, добавками в пищу. Расчетные задачи связаны с химией у 1,3 % студентов. По 1,0 % набирают три группы ассоциаций, связанных с гигиеной (косметика, стиральные порошки, моющие средства, парфюмерия), частицами (атомы, молекулы, ионы, катионы) и повседневной жизнью. Среди других ассоциаций можно отметить окружающий мир (0,9 %), фокусы и чудеса (0,8 %), промышленность (0,7 %), экологию (0,7 %), искусственное и ненатуральное (0,7 %). Только один студент указал, что химия ассоциируется у него с нанотехнологией.

К сожалению, нужно отметить, что 7,6 % респондентов указывают на негативные ассоциации со словом «химия», это *сложность, ужас, страх, вред, непонятное, бред, кошмар, головная боль, ад, усталость, разочарование, недопустимое, скука, сон.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что большинство опрошенных студентов либо положительно, либо нейтрально относятся к химии как к науке и как к учебной дисциплине. Лишь небольшая доля первокурсников демонстрирует ярко выраженную хемофобию. Однако очевидным является и то, что значительная часть студентов воспринимает химию как науку, мало связанную с реальной жизнью и тем более их с будущей профессией. Поэтому при разработке учебных программ по химии, особенно для студентов инженерных специальностей, нужно показывать важность химических знаний в будущей профессиональной деятельности и повседневной жизни. Осуществляя экологизацию химического образования, необходимо показывать химическую технологию не только как источник проблем, связанных с охраной окружающей среды, но и как способ их решения. Создание положительного образа химической науки позволит сделать химическое образование более успешным и эффективным.

Автор выражает благодарность декану биологического факультета учреждения образования «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина» Н. М. Голуб и заместителю декана физико-технического факультета учреждения образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы» А. В. Медведь за большую помощь в проведении анкетирования студентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Предметы школьной программы: что пригодится сегодняшним первоклашкам в реальной жизни. Всероссийский центр изучения общественного мнения (ВЦИОМ). Пресс-выпуск № 1303—01.09.2009. <<http://wciom.ru/arkhiv/tematicheskii-arkhiv/item/single/12362.html>>.

2. Europeans, Science and Technology. — Special Eurobarometer 224 / Wave 63.1 TNS Opinion & Social. <[http://ec.europa.eu/public\\_opinion/archives/ebs/ebs\\_224\\_report\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/public_opinion/archives/ebs/ebs_224_report_en.pdf)>.

3. Научные знания россиян и европейцев. Всероссийский центр изучения общественного мнения (ВЦИОМ). Пресс-выпуск № 679—20.04.2007. <[Http://wciom.ru/arkhiv/tematicheskii-arkhiv/item/single/4448.html](http://wciom.ru/arkhiv/tematicheskii-arkhiv/item/single/4448.html)>.

УДК 37.041:37.018.43

Н. С. МИХАЙЛОВА

## САМООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СТУДЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

### ВВЕДЕНИЕ

Самообразовательная деятельность (СОД) является предметом изучения многих наук, а именно: философии — в контексте онтологических категорий «бытие», «деятельность» и др., как феномен человеческой жизнедеятельности (М. М. Бахтин, Н. А. Бердяев, В. В. Зеньковский, М. М. Мамардашвили, В. С. Соловьев, П. А. Флоренский, В. С. Швырев и др.); культурологии — в контексте становления «человека культурного», как условие сохранения и развития культуры, признак человека «культурного» (Е. И. Добринская, Н. Б. Крылова, Е. Виндт и др.); социологии — в контексте проблем развития социума и свободного времени человека, как неформальная образовательная деятельность (М. В. Башкиров, Г. Е. Зборовский, Г. А. Ключарев, Д. Г. Передня, В. Н. Турченко, Е. А. Шуклина и др.); психологии — в контексте проблем саморазвития человека, как составная часть самовоспитания, саморазвития личности (А. Я. Арет, А. Г. Ковалев, Ю. Н. Кулюткин, Г. С. Сухобская и др.); как результат становления субъективности (В. И. Слободчиков и др.), как средство предотвращения «профессионального выгорания» (Л. М. Митина и др.); педагогики — в контексте подготовки субъекта к самостоятельной жизнедеятельности, как принцип обучения и одна из его организационных форм. Особую значимость педагогические аспекты СОД приобретают в условиях непрерывного образования, когда образование постепенно становится неотъемлемой частью жизни каждого человека, приобретает статус «сферы жизнедеятельности взрослого, включающей контекст культурных достижений и многообразия видов социально-профессиональной деятельности людей» [2, с. 26], понимается как способ бытия взрослого человека [7].

Химическое образование в вузе в той или иной мере охватывает многие профили и направления высшего образования. Сравнение статистических данных последних лет показывает рост числа студентов, изучающих различные химические дисциплины [10; 11]. В 2009/10 учебном году они составляют около 37 % от общего числа студентов [11]. Поэтому актуальной является проблема определения педагогических условий СОД студента, «запускающего» ее механизма, в том числе и средствами химического образования.



## САМООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ: СУЩНОСТЬ ПОНЯТИЯ

Понимание неразрывной взаимосвязи образования и самообразования в научной литературе выступает аксиомой, однако существуют разные подходы к рассмотрению соотношения данных понятий. Взгляды классиков педагогики на СОД также были неоднозначны. Так, А. Дистервег считал, что образование только тогда и считается законченным, когда человек становится способным к дальнейшему саморазвитию. Данное представление лежит в основе понимания СОД как дополняющего основное институциональное образование; связывается со свободным временем человека, его досугом, профессиональным самосовершенствованием. В настоящее время все большее распространение получает другой подход, суть которого выразил П. Каптерев, утверждавший, что внутренней сущностью любого образования выступает самообразование. Осознание принципиальной незавершенности человека, получившее распространение в конце XX — начале XXI вв., постепенно приводит к изменению классического представления о самообразовании, к пониманию бытийной сущности СОД субъекта. Исследования самообразования в контексте построения целостного образа человека только разворачиваются.

При определении сущности СОД мы придерживались антропологического и деятельностного подходов, реализующихся через антропологический принцип [7]; принцип развития [9]; принцип воспроизводства деятельности [8]; принцип рефлексии [8]. Использование данных принципов позволило рассмотреть СОД как *вид деятельности, целью и содержанием которой является целенаправленное и целесообразное самоизменение субъекта, концептуально и нормативно определенное им самим, самостоятельно реализуемое на основе рефлексивных механизмов*; определить ее структуру, включающую взаимосвязанные компоненты (потребностно-мотивационный, концептуальный, рефлексивный и организационно-деятельностный) и уровни (управленческий, управленческо-исполнительский, исполнительско-управленческий, исполнительский). Каждый уровень характеризуется позицией студента, которая зависит от качества управленческих процедур (табл. 1) и определяется степенью развития рефлексии [1, 7, 8 и др.].

Таблица 1

Уровни самообразовательной деятельности студента

Уровень СОД	Характеристика уровня	Позиция студента
Управленческий уровень	Полная рефлексивная самоорганизация	Субъект собственной деятельности
Управленческо-исполнительский уровень	Рефлексивное сопровождение действия с фиксацией проблемы и тактической коррекцией нормы; самостоятельная постановка и решение проблем	Субъект деятельности
Исполнительско-управленческий уровень	Выполнение фиксированной нормы с адекватной рефлексией	Субъект собственных действий
Исполнительский уровень	Успешное выполнение фиксированной нормы; функционирование	Субъект действий

В основу представления механизмов СОД (табл. 2) положены идеи: о развитии субъекта в рефлексии [7]; о развитии профессиональной деятельности [1]; о развитии рефлексии в деятельности [1]; о разных формах работы с мысле-практиками [2].

Таблица 2

**Механизм развития самообразовательной деятельности субъекта**

Уровни СОД	Механизмы перехода	
Управленческий уровень	↑ Рефлексия	Рефлексия критериев самоуправления и самооценки деятельности; нормоконструирование; формирование внутренних регуляторов деятельности; построение механизмов самоуправления; выработка средств планирования и прогнозирования собственной деятельности и жизни на основе рефлексии
Управленческо-исполнительский уровень		Рефлексия нормативная; рефлексия критическая (проблематизирующая и концептуальная); овладение нормами деятельности; нормореализация
Исполнительско-управленческий уровень		Рефлексия ситуации; рефлексия познавательная; самопознание, рефлексия собственной позиции; ценностно-целевое самоопределение, самоопределение в действии
Исполнительский уровень		Рефлексия действия; выполнение самостоятельной работы

Более подробно модельные представления о СОД студента изложены в нашей предыдущей работе [5]. Резюмируя, подчеркнем бытийность СОД [6], воспроизводимый характер деятельности [8, 9]. Кроме того, внутренняя обращенность данной деятельности позволяет говорить о ее синергетичности [4].

## САМООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СТУДЕНТОВ

В практике высшего образования существует мнение, разделяемое частью преподавателей, о том, что студент готов к СОД, способен ее эффективно осуществлять при наличии качественного научно-методического обеспечения, в отличие от школьников, готовность которых необходимо формировать, а способности — «выращивать» в рамках образовательных процессов. Мы поддерживаем тех исследователей, кто считает, что качественное научно-методическое обеспечение является важным фактором повышения эффективности самостоятельной работы и СОД студента. Однако практика показывает, что только разработать научно-методическое обеспечение недостаточно.

В целях определения состояния организации СОД студента и ее динамики под влиянием различных условий в Гродненском государственном университете (ГрГУ) имени Янки Купалы в 2004—2009 гг. проводился педагогический эксперимент. Поскольку готового метода для изучения данной проблемы в ее целостности не существует, была разработана авторская программа (включающая диагностику и самодиагностику), по которой проведено пилотное исследование. В констатирующем эксперименте приняли участие 407 студентов и 16 преподавателей; в формирующем — 671 студент-заочник первого курса специальностей профиля Е (согласно ОКРБ 011-2009) и 6 преподавателей.

Констатирующий эксперимент выявил следующие общие затруднения, характерные для большинства студентов 1—3 курсов разных специальностей

(экономических, технических, юридических и др.): неумение студентов грамотно организовать свое время и работу; неумение эффективно работать с различными источниками информации; неумение работать с текстами; ориентация на внешние стимулы и оценку, отсутствие внутренних критериев оценки своей деятельности; неумение перестроить собственную деятельность при выявлении ее неэффективности. Проведение химического эксперимента предполагает предварительное выполнение студентами самостоятельной работы по поиску, анализу и отбору необходимой информации, однако данные констатирующего эксперимента показывают, что не все студенты к этому готовы. Несмотря на то что треть опрошенных респондентов указывают на стремление к саморазвитию и более 85 % студентов осознают потребность в СОД, многие из студентов не способны к эффективной самостоятельной деятельности. Так, согласно самооценке студентов, к самостоятельному определению норм деятельности (целеполаганию, постановке задач, планированию и т. д.) способны — 38 %; частично способны — 18 %; полностью не способны — 36 %; 9 % не задумывались над этим. Для того чтобы эффективно управлять своей деятельностью, важно иметь критерии ее оценки. Однако только 5 % респондентов имеют собственные конкретные критерии; 17 % предъявляют критерии оценки отдельных сторон своей деятельности; 44 % способны предъявить обобщенные, весьма неконкретные признаки, по которым сложно оценить реальную деятельность; 29 % испытывают затруднения как в определении критериев оценки, так и признаков; 5 % не задумывались об этом. Таким образом, из сотни студентов примерно каждый третий способен нормировать собственную деятельность, каждый шестой способен частично и только каждый двадцатый может полностью управлять своей самостоятельной деятельностью.

Выполнение самостоятельной работы предполагает, что студент умеет работать как с разнообразными источниками информации, так и с разными текстами. Однако данные констатирующего эксперимента показывают следующую картину (по самооценке студентов): 62,25 % респондентов слабо владеют различными приемами работы с текстами; 20,14 % знают о существовании различных методов и приемов работы с текстами, но не владеют всеми в полной мере (частичное владение); 6,6 % не знают методы и приемы работы с текстом; и только 11,8 % владеют ими в полной мере. Таким образом, большинство студентов неэффективны в самостоятельной работе и СОД, что негативно сказывается на качестве их образования.

Резюмируя сказанное, подчеркнем, что научно-методическое обеспечение — это средство. В руках преподавателя — средство организации самостоятельной работы студента. В руках студента — помощник и «путеводитель» (навигатор) по программе курса. В полной мере научно-методическое обеспечение работает только тогда, когда студент готов его использовать. Поэтому разработать методическое обеспечение недостаточно, основная задача преподавателя — средствами учебного курса подготовить студента к самостоятельной деятельности: это включает не только мотивацию и контроль, но и освоение норм деятельности, способов и техник мышления и деятельности, различных методов и приемов работы с текстами, коммуникативных техник, рефлексии и т. д.

## ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ САМООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ

В научной литературе преобладает подход: выполнение самостоятельной работы способствует становлению СОД субъекта. Но количественное увеличение самостоятельной работы не приводит к становлению СОД, поскольку они качественно различны. Преодолению данных затруднений может способствовать становление СОД студента. Поэтому необходимо создание в учебном процессе педагогических условий СОД студента, в качестве которых мы предлагаем рассматривать систему следующих взаимосвязанных компонентов.

**Позиция преподавателя**, как результат самоопределения относительно самообразования, отражающий ценностное отношение к самообразованию, осознание ответственности за становление механизмов СОД обучающегося. Только преподаватель, в полной мере осознающий всю ответственность за развитие способностей студентов к самостоятельности, рефлексии и, на ее основе к самоуправлению, способен выступать организатором образовательных процессов, «запускающих» механизмы СОД субъектов.

**Образовательная технология**, предусматривающая специальное построение учебного курса, моделирующее сущностные характеристики СОД, направленная на становление и развитие всех ее компонентов. Принципиальные различия разных учебных курсов не позволяют говорить о необходимости и возможности разработки единственной алгоритмической технологии. Тем не менее, на наш взгляд, возможно вести речь о признаках таких технологий, в качестве важнейших из которых мы определяем: стохастичность; рефлексивно-деятельностный характер; использование задачно-целевой формы организации учения; организация коллективной мыследеятельности; диагностика уровня развития СОД.

**Ресурсное обеспечение** образовательного процесса, включающее:

- **педагога**, имеющего высокую методологическую и рефлексивную культуру, выступающего одновременно как эпистомопрактиком, умеющим работать со структурой знания, владеющим техникой работы с идеализациями, моделями, типологиями, схемами и т. д., так и антропопрактиком, умеющим работать с развитием человека, владеющим техникой работы с сознанием и личностью [3];

- **концептуально разработанную программу курса**, в которой расшифровано место самообразования в учебном процессе, отражены технологические аспекты организации СОД студента;

- **научно-методическое обеспечение**, нацеливающее обучающегося на самостоятельную учебную деятельность, способствующее мотивации и ценностно-смысловому самоопределению субъекта относительно самообразования, нормированию собственной СОД, самоорганизации, рефлексии. Эффективность использования научно-методического обеспечения во многом обуславливается готовностью студента его использовать, а если рассматривать вопрос глубже, то позицией и квалификацией преподавателя, организующего образовательный процесс. В свою очередь, последние (позиция и квалификация преподавателя) находят свое отражение в желании и готовности работать не только с учебным материалом своего курса (на уровне «трансляция воспроизводство»), но и средствами своего курса с самим студентом, его качествами и способностями, мотивацией и умениями. Позиция и квалификация преподавателя проявляются в образовательной технологии, в привлекаемых методах и приемах, в определении ресурс-

ного обеспечения образовательного процесса. Рассмотрение каждого из данных компонентов поодиночке, в отрыве от других, вне системы, по нашему мнению, неэффективно.

В ходе формирующего эксперимента в рамках трех учебных курсов социогуманитарного цикла были реализованы технология организации СОД студента-заочника [5] и ресурсное обеспечение. Оценивали уровень развития СОД студента в динамике в специально созданных условиях и вне их. Характеристики уровней развития СОД даны по двум параметрам: через характеристику самой деятельности (и ее продуктов) и через характеристику субъекта деятельности. Сложность исследуемого признака обусловило необходимость включения в программу исследования различных диагностических средств, объединенных в целостную систему, в состав которой вошли: объективные тесты; стандартизированные самоотчеты и отчеты. Основу инструментария составили матрица СОД субъекта [5] и следующие критерии: осознания потребности в СОД и наличие мотивации к ее осуществлению; ценностно-смысловой ориентации; концептуализации СОД; нормативной готовности к осуществлению СОД; организационной готовности к осуществлению СОД; реализации замысла; рефлексии СОД. Отдельно исследовались позиции педагогов. Для подготовки преподавателей был разработан и апробирован спецкурс «Технологии и техники СОД» (как курсы повышения квалификации и спецкурс для слушателей специальности переподготовки 1-08 01 71 Педагогическая деятельность специалистов).

Созданные педагогические условия способствовали развитию СОД студента, что подтверждается данными формирующего эксперимента. По всем характеристикам (потребность в СОД; принятие ценности СОД; нормативный характер деятельности, в том числе ее концептуальная и технологическая разработанность; организация и самоуправление; рефлексия) после эксперимента испытуемые экспериментальных групп отличаются более высоким уровнем способности к осуществлению СОД. Статистический анализ подтверждает достоверность различий (был использован критерий  $\chi^2$ ) и высокую степень тесноты связи (коэффициент корреляции Пирсона 0,54—0,98).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Педагогические условия СОД студента, представляющие собой систему взаимосвязанных компонентов (позиции преподавателя, образовательной технологии и ресурсного обеспечения), реализованные в рамках учебных курсов высшей школы, способствуют развитию СОД обучающегося, ориентации его на непрерывное профессиональное и личностное самосовершенствование и саморазвитие, повышают эффективность его самостоятельной работы и оказывают положительное влияние на качество подготовки специалиста. Интерес представляет апробация результатов исследования в рамках общих и специальных курсов химической направленности, что является перспективной задачей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов О. С. Методологическая культура педагогической деятельности и мышления. М., 1991. 416 с.
2. Горшкова В. В. // Педагогика. 2007. № 10. С. 25—29.
3. Громыко Ю. В. Разработка нового содержания образования и развитие интеллектуальных способностей старших школьников. М., 2001. 322 с.

4. Князева Е. Н., Курдюмов С. П. Законы эволюции и самоорганизации сложных систем. М., 1994. 236 с.
5. Михайлова Н. С. // Кіраванне ў адукацыі. 2007. № 11. С. 23—30.
6. Плеснер Х. // Проблема человека в западной философии. М., 1988. С. 96—151.
7. Слободчиков В. И. Очерки психологии образования. Биробиджан, 2005. 272 с.
8. Щедровицкий П. Г. // Вопросы методологии. 1994. № 3—4 (№ 15—16). С. 76—121.
9. Щедровицкий П. Г. // Программирование культурного развития: региональные аспекты. М., 1993. С. 20—58.
10. Вышэйшыя навучальныя ўстановы Рэспублікі Беларусь. Мінск: ГІАЦ МА РБ, 2009. 173 с.
11. Параўнальны аналіз развіцця адукацыі ў рэгіёнах Рэспублікі Беларусь // <http://www.giac.unibel.by/ru/main.aspx?guid=15941> (Дата доступу 12.03.2010).

УДК 378.147:54:669

Н. М. ВОСТРИКОВА

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ БУДУЩИХ МЕТАЛЛУРГОВ

В системе профессиональной подготовки специалистов направления «Металлургия» у химических дисциплин особая роль. Знание и понимание ее основ позволяет успешно изучать и управлять технологическими процессами переработки металлургического сырья, осваивать производство новых соединений и решать экологические проблемы металлургии. Расчеты материальных балансов, обоснование выбора необходимого оборудования металлургических процессов основываются как на химических свойствах элементов и их соединений, так и на физико-химических закономерностях протекания химических реакций. Сказанное выше позволяет утверждать, что в формировании профессиональной компетентности будущего специалиста металлургического производства существенная роль принадлежит химическим компетенциям.

Анализ литературных источников показывает, что в настоящее время не существует общепринятого определения химических компетенций. Под «химическими компетенциями» будущих инженеров металлургов мы будем понимать готовность и способность специалиста применять знания, умения, ценности и опыт деятельности в области химии для решения задач, возникающих в реальных ситуациях профессиональной деятельности. Химические компетенции — это результат освоения химических дисциплин в блоке естественнонаучной подготовки будущих инженеров-металлургов.

Формирование и развитие компетенций у студентов начинается на первом курсе с освоения дисциплин «Неорганическая химия», «Химия металлов», продолжается на втором и третьем курсах при освоении дисциплин «Физическая химия», «Органическая химия» и «Методы контроля и анализа» и проявляется в дальнейшем в процессе изучения общепрофессиональных и специальных дисциплин. При выполнении курсовых работ и выпускной аттестационной работы

как заключительного этапа профессионального обучения будущий выпускник металлургического направления должен проявить химическую компетентность в решении стоящих перед ним профессиональных задач, а именно: разработка конкретного технологического процесса, обоснование его параметров, выбор аппаратного оформления и другие. В принципе можно считать, что успешное освоение общепрофессиональных и специальных дисциплин и выполнение выпускной аттестационной работы является одним из критериев сформированности химической компетентности студентов-металлургов.

Химическая компетентность инженера направления «Металлургия» проявляется в *знаниях*:

- основных законов и понятий химии;
- общих закономерностей протекания химических реакций;
- природы химических реакций и фазовых равновесий в металлургических системах;
- периодичности изменения свойств химических элементов и их соединений в зависимости от строения атома;
- способов идентификации веществ;
- методов защиты окружающей среды от техногенных воздействий металлургического производства;

в *умениях*:

- выполнять термодинамические расчеты, расчеты химического равновесия, равновесий в растворах;
- анализировать фазовые равновесия на основе диаграмм состояния;
- прогнозировать и определять свойства соединений и направления химических реакций, используемых в металлургических процессах;
- осуществлять самостоятельный поиск, анализ необходимой химической информации как в различных литературных источниках, так и в сети Интернет;
- проводить ориентировочные расчеты вредных выбросов и оценку экологического состояния химических реакций, используемых в металлургическом производстве;
- организовывать и выполнять химический эксперимент;
- критически осмысливать научные разработки в химико-металлургическом производстве;
- осуществлять грамотный выбор химических приемов и методов для эффективного решения возникающих проблем в технологическом процессе;

во *владении*:

- методами измерения тепловых эффектов химических реакций, парциальных мольных величин, равновесных характеристик;
- основами физико-химических расчетов металлургических процессов;
- методами качественного и количественного анализа веществ;
- методами интерпретации результатов эксперимента, формулирования выводов.

Развитие химических компетенций будущих инженеров-металлургов должно базироваться на химической грамотности, сформированной в школе. Однако ежегодное вводное тестирование студентов первокурсников в начале освоения дисциплины «Неорганическая химия» показывает, что студенты не только не обладают достаточным уровнем химических компетенций, но имеют и невысокий уровень общеучебных умений. Как правило, они не владеют химической

терминологией, основными химическими понятиями, у них отсутствует навык даже в составлении химических формул веществ. Значительное затруднение вызывает составление уравнений химических реакций, основанных на кислотно-основных или окислительно-восстановительных свойствах соединений.

Еще одной проблемой, влияющей на развитие компетенций, является значительное сокращение аудиторной нагрузки (до 50 %) в сторону увеличения самостоятельной работы студентов. В таких условиях возникает необходимость в комплексном использовании методов традиционного и инновационного обучения.

В течение ряда лет для решения указанных проблем нами исследовались возможности применения информационно-коммуникационных технологий (ИКТ), обладающих большими дидактическими возможностями при наличии качественных цифровых образовательных ресурсов и доступа студентов к ним в любое время [1]. К настоящему времени можно говорить о формировании информационной образовательной среды, наполняемой как авторскими программными средствами, зарегистрированными в отраслевом фонде алгоритмов и программ, так и лицензионными CD-учебниками других вузов, что позволяет использовать в традиционном курсе все преимущества компьютерного обучения. Самостоятельная работа студентов с обучающими компьютерными программами, тренажерами в компьютерном классе кафедры позволяет оптимизировать процесс формирования соответствующих умений за счет сокращения времени, отводимого на занятия на тренировочные действия, осмысление основных понятий темы и разбора заданий по применению соответствующих знаний, умений и навыков в новых ситуациях [2].

Опыт показывает, что большинство студентов-первокурсников не владеют техникой выполнения простейшего химического эксперимента, умением интерпретировать (прогнозировать) результаты эксперимента с привлечением теоретического материала, обобщать, анализировать и формулировать выводы. Для решения указанных трудностей нами реализована методика совмещения натурального эксперимента и его виртуального аналога — виртуальной лабораторной работы, позволяющей моделировать химический эксперимент, проводимый реально в химической аудитории. Интерпретация результатов проведенного студентом виртуального исследования осуществляется непосредственно в программе в виде решения задачи, в форме диалога. Наличие обратной связи в виртуальной лабораторной работе создает условия для эффективной самооценки знаний и умений, позволяет своевременно выявлять пробелы, указывая студенту на необходимость дополнительной подготовки по данному разделу.

Предварительная самостоятельная работа с виртуальной лабораторной работой позволяет сформировать умения по применению основных понятий общей химии к решению задач в измененных условиях, вызвать интерес у студента к реальному эксперименту и в целом способствует повышению качества освоения теоретического материала. Положительный результат работы в программе доставляет студенту огромное удовольствие, мотивирует его на дальнейшую деятельность, что способствует самоутверждению его как личности.

В целях активизации познавательной деятельности студентов, формирования умений работы с информацией, критического осмысления информации, развития рефлексивных умений, на наш взгляд, эффективно использовать стратегии и приемы технологии развития критического мышления через чтение и письмо, разработанной в середине 90-х гг. XX в. американскими учеными



(К. Мередит, Д. Стил, Ч. Темпл, С. Уолтер, Д. Халперн и др.). В России эта технология появилась в 1997 г. Вопросами ее внедрения в образовательный процесс занимались С. И. Заир-Бек, И. О. Загашев, И. В. Муштавинская и др. [3].

В рамках данной технологии используются различные педагогические и методические приемы, позволяющие актуализировать имеющиеся знания по изучаемой теме, анализировать, интерпретировать, осмысливать полученную информацию. Общим для всех учебных стратегий и приемов является построение образовательного процесса на основе трех фаз. Первая стадия «вызов», позволяет актуализировать уже имеющиеся знания по изучаемому вопросу, выдвигать предположения, обозначать цели, формировать познавательный интерес. Вторая стадия «осмысление» ориентирована на получение новой информации, соотнесение ее с поставленными целями и задачами обучения. На заключительной третьей стадии — «рефлексии» — происходит синтез информации, организация процесса закрепления, сопоставление ее с ранее приобретенными знаниями.

Нами использовалась стратегия «*продвинутой*» лекции, приемы «Бортовой журнал», «Кластеры», «Инсерт», заполнение таблицы «Знаю — Хочу узнать — Узнал новое», «Верные — неверные утверждения» при чтении лекции в процессе освоения базового курса химии студентами-металлургами. Материал лекции делился на смысловые единицы, передача каждой из которых строилась в технологическом цикле «вызов — осмысление содержания — рефлексия».

Так, при изучении темы «Окислительно-восстановительные реакции» в начале лекции студенты вспоминают основные понятия изучаемой темы и заносят их в графу таблицы «Что мы знаем», составляют интересующие их вопросы и записывают во вторую графу таблицы «Что мы хотим узнать».

Изложение теоретического материала на стадии осмысления проходит, как правило, в форме «диалога» лектора с аудиторией, с созданием проблемных ситуаций и сопровождается лекционным демонстрационным экспериментом. Широко используются цифровые образовательные ресурсы, позволяющие совмещать вербальные и визуальные способы восприятия информации, реализовать обратную связь преподавателя с аудиторией. Раздаточный материал или заранее распечатанный конспект компьютеризированной лекции позволяет организовать работу студентов с химическим текстом. Знакомство с новой информацией осуществляется в сравнении с достоверностью «предположенной» информации.

На стадии рефлексии (размышления) происходит сопоставление между тем, что знали, и что приобрели нового. Организуется процесс обсуждения, и вносятся соответствующие изменения, формулируются необходимые выводы. Аналогично организовывается новый цикл работы со следующей частью текста. В конце лекции студентам предлагается самостоятельно составить собственное мини-эссе, тезисно изложить наиболее важные положения изучаемой темы. Такая организация лекции способствует усвоению химической информации.

Применение в процессе подготовки студентов-металлургов при изучении химических дисциплин инновационных технологий, таких как информационно-коммуникационные технологии, технологии развития критического мышления через чтение и письмо, позволяет повысить уровень восприятия, понимания информации, способствует развитию умений выражать собственное мнение по отношению к объекту познания, развивает познавательный интерес и мотивации к формированию и развитию химических компетенций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вершинина Н. И., Вострикова Н. М., Машукова А. Е.* // Тр. Междунар. науч. конф. «Образование, наука и экономика в вузах. Интеграция в международное образовательное пространство». Полоцк, 2008. С. 725—732.
2. *Вострикова Н. М., Безрукова Н. П.* // Химические технологии. 2009. Т. 10. С. 365—369.
3. *Загашев И. О., Заир-Бек С. И.* Критическое мышление: технология развития. СПб.: Альянс-«Дельта», 2003. 284 с.

УДК 378.14:014.13+015.62

Л. Г. ГОРБУНОВА

## РЕАЛИЗАЦИЯ КУРСА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В РАМКАХ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБУЧЕНИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Действующая в России система высшего профессионального образования находится в процессе модернизации, приоритетными направлениями которой выступают фундаментализация, интеллектуализация, информатизация, дифференциация, интеграция, аксиологизация. Всплеск интереса ученых к проблеме фундаментализации образования объясняется динамическими изменениями в обществе, технологиях и науке. Узкая специализация уже не дает гарантии постоянной востребованности специалиста, что связано не только с субъективными изменениями интересов личности в той или иной области профессионального образования, но и с объективными глобальными изменениями в обществе и технологиях. Поэтому фундаментальное образование становится в настоящее время основной ценностью общества и отдельной личности.

Курс аналитической химии в педагогическом университете направлен на формирование у студентов фундаментальных знаний в области химического анализа объектов окружающей действительности и навыков экспериментальной практической деятельности. Его основными задачами являются: совершенствование общехимической и мировоззренческой подготовки студентов; выявление специфики аналитической химии как области научного знания, ее практического значения; развитие навыков экспериментальной работы и опыта исследовательской деятельности; профессиональная подготовка в области аналитической химии будущих учителей.

### МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках настоящего исследования использованы системный и структурный анализ, модульно-рейтинговый подход, интерпретация, обобщение и систематизация полученных результатов исследования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Методологические и дидактические предпосылки.* Ориентация на фундаментализацию всегда была присуща российской системе высшего профессионального образования. Это приоритетное в настоящее время направление его развития следует рассматривать как совершенствование, а не как коренную перестройку. Теоретический анализ различных подходов и концепций фундаментализации профессионального образования показал наличие разных трактовок этого термина [1]. Это понятие часто подменяется целостностью или математизацией образования, интеграцией гуманитарного и естественнонаучного образования, повышением доли теоретических знаний и общенаучной подготовки, включающей современные достижения науки и техники и другие. Под *фундаментализацией высшего химико-педагогического образования* мы, вслед за Н. Е. Кузнецовой [2], будем понимать приоритет главных целей и стержневых идей образования, выполняющих регулятивную функцию, содержания общетеоретических дисциплин и универсальных методов познания, служащих основой для формирования системных действенных знаний, обобщенных умений, научного мировоззрения, системного мышления, интеллекта и ценностных отношений, а также являющихся инструментом добывания новых знаний и способов действий, творческого и целостного их применения на практике. Таким образом, фундаментализация химико-педагогического образования — это многоаспектное явление, которое, с одной стороны, направлено на обеспечение оптимальных условий формирования определенных качеств личности обучаемого, его специальных профессиональных компетенций, с другой — адекватно отвечает требованиям современного развития общества.

В фундаментализации химико-педагогического образования ведущая роль принадлежит дисциплинам предметной подготовки. Именно здесь правомерна определенная ориентация обучения на «фундаментально-знаниевый» подход. Именно знания, как главный компонент естественных наук, представленные совокупностью их разных аспектов: теоретического, методологического, прикладного, описательного (языка науки) — основа фундаментализации высшего химико-педагогического образования в целом. Изучая аналитическую химию, студенты приобретают методологически значимые, долго живущие, инвариантные знания, способствующие целостному восприятию научной картины окружающего мира, интеллектуальному развитию личности и ее адаптации к быстро изменяющимся условиям жизни. Они вооружают студентов методами физико-химического анализа объектов окружающего мира, методами идентификации через количественные и качественные методы анализа. Эти знания создают условия для инициации, развития и реализации творческого потенциала обучаемого, обеспечивают качественно новый уровень его интеллектуальной культуры.

Рассматривая фундаментализацию химико-педагогического образования на основе принципов системного подхода, следует заметить, что она должна охватывать все элементы системы образования: методологию, теорию и парадигмы образования, организационные системы и цели образования, содержание образования и технологии обучения [1].

На методико-технологическом уровне нашего исследования важным аспектом фундаментализации химико-педагогического образования выступают его цели, содержание, процесс (технологии) обучения и его результативность.

*Цели образования* должны нести в себе элементы фундаментализации образования через выделение субъекта образования (человека), через накопление, воспроизводство общественного опыта в виде фундаментальных знаний, умений и ценностных отношений. Процесс определения целей обучения аналитической химии на основе принципа фундаментализации образования должен происходить за счет формирования у студентов:

- фундаментальных знаний (теоретические, методологические, прикладные, исторические, описательные);
- навыков методологической деятельности и развития методологических и экспериментальных умений;
- ценностных отношений к химии и фундаментальным знаниям.

Основываясь на гуманистических и профессионально-значимых ценностях, проектирование *содержания обучения* аналитической химии мы осуществляли на основе модульного подхода, используя принципы укрупнения дидактических единиц, инвариантности, научности, преемственности, профессиональной направленности обучения, компетентностного развития личности. Выделение инварианта и вариативной части содержания обучения аналитической химии проводили путем выделения и сопоставления абсолютно и относительно фундаментальных и прикладных знаний по дисциплине (табл. 1).

Таблица 1

**Соотношение фундаментальных и прикладных знаний  
в содержании аналитической химии**

Абсолютно фундаментальные знания	Относительно фундаментальные знания	Прикладные знания
Универсальные предметные знания для всего предметного поля науки	Универсальные предметные знания для некоторой части предметного поля науки	Предметные знания, которые необходимы для непосредственного практического применения в сфере профессиональной деятельности
Обязательно должны входить в содержание образования	В зависимости от выбранной специальности могут входить или не входить в содержание образования, так как объем и номенклатура определяются направленностью программ подготовки специалистов	Должны обеспечивать навыки, умения практической деятельности учащихся (входить в перечень квалификационных требований по специальности)
<b>ИНВАРИАНТ</b> содержания учебной дисциплины	<b>ВАРИАТИВНАЯ</b> часть содержания учебной дисциплины	
Теоретическая часть фундаментальных знаний		Практическая часть фундаментальных знаний
Закон сохранения массы вещества, закон эквивалентов; вещество (моль, эквивалент), раствор (растворимость, концентрация), химическая реакция, ее признаки, классификация реакций для целей химического анализа	Теория электролитической диссоциации, химическое равновесие и способы его описания для различных химических реакций	Понимание роли аналитической химии, знание основных методов анализа, владение методологией выбора метода анализа и методикой его проведения

При концептуальном анализе современного состояния аналитической химии как науки, ее наиболее общих систем знаний, мы попытались выделить ее теоретическое ядро, как наиболее устойчивый инвариант и основной источник для последующего отбора необходимого содержания курса учебного предмета. Отбор знаний, входящих в теоретическое ядро каждого модуля учебного курса «Аналитическая химия», осуществляли на основе принципов фундаментальности, доступности, теоретической и практической значимости, универсальности, интегративности, полифункциональности и взаимодополняемости.

В соответствии с известными в педагогической литературе подходами к формированию содержания учебных курсов (Е. С. Заир-Бер, И. И. Логвинов, В. В. Сорокин, Н. Ф. Талызина, А. П. Тряпицина и др.), мы остановились на том, согласно которому учебный предмет строится в соответствии с содержанием деятельности, овладение видами которой должно обеспечиваться обучением. Именно в результатах учебной деятельности студентов проявляются знание и понимание содержательной части обучения, а в умениях и навыках ее реализации — осознание его процессуальной части. Для выделения уровней овладения знаниями, умениями, ценностными отношениями как основными компонентами содержания курса аналитической химии мы использовали таксономию когнитивных и аффективных целей обучения по М. В. Кларину [3], выделив определенное число уровней.

Обозначенные требования к структурированию содержания учебного курса «Аналитическая химия» в первую очередь предполагают отражение в содержании современного состояния науки аналитической химии, систематическое изложение учебного материала и варьирование учебных заданий, а также научно обоснованную ориентировку студентов в изучаемом предмете, которая на основе рефлексии ориентирует их к самостоятельному движению в учебном курсе.

*Технологические особенности организации курса аналитической химии.* Организация обучения аналитической химии в педагогическом вузе на основе принципов фундаментализации и практической направленности осуществлялась нами на базе Коряжемского филиала Поморского государственного университета (КФ ПГУ) им. М. В. Ломоносова. Разработку учебной программы осуществляли в соответствии с ГОС ВПО по специальности 032300 (номер государственной регистрации 375 от 14.04.2000 и 695 от 31.01.2005). Общая трудоемкость учебного курса составляет 250 ч, из них аудиторных — 134 ч, 116 ч отведено на самостоятельную работу студентов [4].

В табл. 2 представлено распределение часов учебной нагрузки по дисциплине в соответствии с видами учебной работы студентов, откуда видно, что изучение курса происходит на втором году обучения в течение двух семестров, в каждом из которых предусмотрена соответствующая итоговая форма контроля. Учебным планом КФ ПГУ им. М. В. Ломоносова были предусмотрены лекции, семинарские занятия и лабораторные работы. Для закрепления и углубления теоретических знаний, совершенствования практических умений, формирования навыков работы со справочной и специальной литературой, развития познавательных способностей, творческой и исследовательской активности студентов, формирования навыков самореализации, саморазвития и рефлексии в каждом семестре предусмотрена самостоятельная работа студентов (СРС).

Структура учебного курса, разработанная нами на основе модульного подхода, включала три модуля содержания (табл. 3).

Таблица 2

**Распределение нагрузки по видам учебной работы по курсу «Аналитическая химия»  
в соответствии с учебным планом КФ ПГУ им. М. В. Ломоносова**

Виды учебной работы	Количество часов по учебному плану	
	3-й семестр	4-й семестр
Лекции	30	32
Семинарские занятия	12	18
Лабораторные работы	20	32
Самостоятельная работа студента (СРС)	54	62
Форма контроля	Зачет	Экзамен

Таблица 3

**Структура модульной программы курса «Аналитическая химия»**

Аналитическая химия		
МОДУЛЬ I	МОДУЛЬ II	МОДУЛЬ III
Методы разделения и химической идентификации	Химические методы количественного анализа	<i>Анализ реальных объектов (методами физико-химического анализа)</i>
Модули-программы		
Основные типы аналитических реакций. Маскирование и разделение	Представление аналитических данных	Анализ воды
Анализ катионов III группы	Гравиметрия	Анализ почвы
Экстракционное разделение элементов и их идентификация	Протолитометрия	Анализ воздуха
Бумажная хроматография как метод разделения и идентификации	Редоксиметрия	Анализ технологических и пищевых продуктов
	Комплексо-(но)-метрия	
	Седиметрия	

Модули I и II входят в содержание учебной дисциплины «Аналитическая химия» Федерального компонента, а Модуль III реализуется нами в блоке дисциплин национально-регионального компонента. Фундаментальными системами химических понятий в Модуле I выступают блок знаний о веществе и химической реакции, а в Модуле II — закон эквивалентов применительно к химическим аналитическим реакциям. К особенностям нашего курса можно отнести то, что мы отказались от традиционного качественного анализа, а реализовывали изучение фундаментальной системы понятий «химическая реакция», используя групповой органический реагент 8-оксихинолин, который в зависимости от кислотности среды и условий проведения анализа позволяет выделить катионы практически всех аналитических групп.

*Результативно-оценочный компонент* был осуществлен нами в рамках рейтинговой системы накопительного типа, которая учитывала обязательный, дополнительный и поощрительный рейтинговые показатели [5]. Обязательными видами учебной деятельности студентов являлись семинары, лабораторные

работы, контрольные вопросы и расчетные задания, учебные и контрольные экспериментальные задачи, а также самостоятельная работа по выполнению домашних заданий, коллоквиумы и контрольные работы, рейтинговые показатели которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Перечень обязательных компонентов учебной деятельности  
и максимальный рейтинговый балл по Модулю I**

Обязательные компоненты учебной деятельности	Вопросы	Максимальный рейтинговый показатель
	1. Типы аналитических реакций. Маскировка и разделение	50
	2. Экстракция	50
	3. Хроматография	50
Контрольная экспериментальная задача	Анализ смеси катионов III аналитической группы	50
Контрольная работа	1. Основные типы аналитических реакций и их параметры	100
	2. Экстракция и хроматография	100
	3. Обобщение	200
Контрольные вопросы	1. Основные типы аналитических реакций. Маскирование и разделение	50
	2. Анализ катионов	50
	3. Экстракция	50
	4. Хроматография	50
Расчетное задание	1. Основные типы аналитических реакций. Маскирование и разделение	50
	2. Анализ катионов	50
	3. Экстракция	50
	4. Хроматография	50
Коллоквиум	Химическое равновесие	50
Домашние задания в рамках СРС	1. Химическая посуда	30
	2. Техника выполнения аналитических реакций в методе разделения и идентификации	30

Нормировку рейтингового показателя к традиционной системе оценок (5-балльная шкала) осуществляли в рамках критериально- и нормативно-ориентированных подходов [6]. Разработаны и апробированы методические рекомендации и контрольно-измерительные материалы по всем разделам модулей. Для интерпретации результатов педагогического контроля используется современная теория тестирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования была выявлена структура инвариантов содержания учебных модулей курса «Аналитическая химия» на основе доминирующего принципа фундаментализации образования; теоретически обоснованы и реализованы на практике процессуальные и технологические ос-

новы лабораторного практикума по аналитической химии на основе доминирующего принципа практической направленности подготовки специалиста химико-педагогического образования; определены морфология рейтинга и процессуальные аспекты его реализации в учебном курсе «аналитическая химия».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Читалин Н. А. Многоуровневая фундаментализация содержания профессионального образования. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2005. 272 с.
2. Кузнецова Н. Е. // Высшее образование на Дальнем Востоке и в странах АТР на пороге XXI века: материалы междунар. конф. Южно-Сахалинск: Изд-во СахГУ, 1999. Ч. 1. С. 39—40.
3. Кларин М. В. Технологии обучения: идеал и реальность. Рига: НПЦ «Эксперимент», 1999. 180 с.
4. Горбунова Л. Г. // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: материалы II междунар. конф. Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2008. С. 356—358.
5. Горбунова Л. Г. // Инновации в образовании. 2003. № 6. С. 20—29.
6. Горбунова Л. Г. Оценка знаний студентов: отметка или индекс успеваемости. Архангельск: Изд-во Поморского ун-та, 2008. 314 с.

УДК 378.147:54

Н. П. БЕЗРУКОВА

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРЕПОДАВАНИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ВУЗЕ

Глобальные изменения, которыми характеризуется современный этап развития человеческого сообщества, социально-экономические изменения в России, обусловили изменение целей, задач, ценностных ориентаций российского образования. В феврале 2010 г. в России утвержден Федеральный государственный образовательный стандарт по педагогическому образованию третьего поколения (ФГОС-3 ВПО). Заказ общества системе высшего педагогического образования представлен в ФГОС-3 набором психолого-педагогических компетенций, которыми должен владеть бакалавр/магистр по окончании обучения. При этом вузу предоставляется возможность самостоятельно формулировать и формировать предметные компетенции, содержание обучения конкретной дисциплине, а также систему оценки уровня сформированности профессионально-педагогической компетентности выпускника.

В контексте перехода на двухуровневую систему высшего образования с учетом уровня подготовки современного выпускника общеобразовательной школы на данном этапе особенно остро стоит вопрос повышения качества подготовки специалиста в вузе. В решении указанных выше задач и проблем, безусловно, будет полезен опыт, накопленный в течение последнего десятилетия в процессе модернизации российского педагогического образования.



Нами разработаны концепция, структурно-функциональная модель методической системы и методика информационно-деятельностного обучения аналитической химии [1]. Ведущими идеями, лежащими в основе концепции, являются положение о том, что обучение аналитической химии следует рассматривать как этап преемственного формирования профессионально-педагогической компетентности будущего учителя, и именно она является основным критерием качества обучения, а также положение об информационно-деятельностном подходе как основном средстве модернизации химико-педагогического образования.

Под *профессионально-педагогической компетентностью учителя химии* нами понимается интегральная характеристика специалиста, обусловленная высоким уровнем химической, психолого-педагогической, методической подготовки и проявляющаяся, с одной стороны, в высоком уровне проектирования, организации и управления процессом обучения, воспитания и развития личности учащегося при освоении школьного курса химии, а с другой — в творческой самореализации учителя в этом процессе.

*Структура профессионально-педагогической компетентности включает систему профессиональных знаний, умений, навыков, стремление к творчеству, психологическую готовность к педагогической деятельности.* В контексте специфики курса аналитической химии в педагогическом вузе в структуре профессионально-педагогической компетенции будущего учителя химии нами выделены три группы взаимосвязанных компетенций: надпредметные (*общекультурные* — в соответствии с ФГОС-З), предметные и методические (согласно ФГОС-З — *профессиональные компетенции*). Критериями для формирования указанных групп являются задачи, которые предстоит решать будущему учителю химии в своей профессиональной деятельности.

Группа *надпредметных компетенций* включает:

- *коммуникативную компетенцию*, проявляющуюся в умении устанавливать контакты в условиях как профессионального, так и неформального взаимодействия, которое характеризуется выдержкой, толерантностью;
- *информационную компетенцию* как потребность и умение поиска, анализа и применения профессионально ориентированной информации из различных источников, в том числе компьютерных сетей;
- *инновационную компетенцию*, проявляющуюся в понимании значения и сформированности умений применения современных педагогических технологий в обучении химии в школе;
- *прогностическую компетенцию*, проявляющуюся в умении предвидеть результаты своей деятельности как в области учебно-исследовательской, так и профессионально-педагогической.

*Предметные компетенции* отражают сформированную у студента в процессе обучения связь между знаниевым компонентом и умением применить его к конкретным объектам и явлениям:

- *компетенция в анализе химической системы и прогнозировании ее свойств*, проявляющаяся в умении проанализировать систему и процессы в ней протекающие, и на основе химических законов, правил и справочного материала сделать соответствующие прогнозы;
- *компетенция в области методов химического анализа*, проявляющаяся во владении теоретическими основами и практическими умениями использо-

вания конкретных методов, в умении выбора соответствующего метода, поиска необходимых для анализа методик.

Для нивелирования такого недостатка существующей системы обучения аналитической химии, как слабо выраженная *практико-ориентированность*, под которой подразумевается нацеленность процесса обучения на будущую специальность учителя, процесс ее освоения студентами должен быть ориентирован также на формирование *методических компетенций*. К этой группе относятся:

- *компетенция в применении знаний, умений, навыков, сформированных в процессе обучения дисциплине при обучении химии в школе*. В контексте специфики курса химии в школе здесь важны знания и умения, связанные с методами обнаружения компонентов химической системы;
- *компетенция в использовании химического анализа для организации учебно-исследовательской деятельности учащихся*.

Эффективное формирование указанных выше компетенций обеспечивается организацией обучения на основе информационно-деятельностного подхода, предполагающего такие способы организации совместной деятельности преподавателя и студента, при которых преподаватель, формируя мотивы, обеспечивает условия для самостоятельности студента посредством внедрения в традиционную систему обучения инновационных технологий, стимулирующих активные действия обучаемых по приобретению знаний. К таким технологиям в полной мере можно отнести информационно-коммуникационные технологии (ИКТ), модульную технологию, проектно-исследовательскую технологию.

Что касается модели методической системы, отметим лишь, что основой эффективной организации информационно-деятельностного обучения аналитической химии является *научно-методическое обеспечение*, включающее *информационно-методический комплекс и мониторинговый инструментарий*. Информационно-методический комплекс состоит из профессиональной образовательной программы учебной дисциплины [2], широкого спектра учебно-методических пособий, в том числе цифровых образовательных ресурсов (ЦОР), учебно-методического пакета для организации проектно-исследовательской деятельности студентов.

Особенности разработанной нами методической системы заключаются в следующем:

- цели как ожидаемые результаты обучения представлены тремя группами указанных выше компетенций;
- *практико-ориентированность* проявляется в формировании содержания обучения в контексте будущей профессии студента;
- в основе организации управления образовательным процессом лежит интеграция традиционного обучения и инновационных технологий, причем системообразующей здесь является модульная технология;
- ИКТ широко внедряются в лекционный курс;
- при организации практических занятий усилена деятельностная основа обучения посредством интеграции традиционного обучения, проектно-исследовательской технологии и ИКТ;
- в организации внеаудиторной работы широко используются обучающие программы, программы-тренажеры, тесты с элементами обучения, а также ЦОР сети Интернет, образовательного веб-сайта;

- увеличен вклад инновационных средств, методов и форм контроля и диагностики (ситуационные задачи, критерии оценивания компьютерных презентаций результатов исследования, компьютерное тестирование) в мониторинговый инструментарий, что приводит к созданию условий для непрерывной диагностики и внесения коррективов в процесс формирования компетенций;

- созданы условия для развития исследовательских умений студентов: от учебно-исследовательской деятельности при выполнении учебных аналитических задач, учебно-аналитических проектов через научно-исследовательскую деятельность в рамках самостоятельной экспериментальной работы, связанной, например, с исследованием экстракции ряда неорганических ионов, к научно-методической деятельности по исследованию эффективности применения инновационных технологий в обучении химии.

В контексте значения ИКТ для реализации информационно-деятельностного обучения предложена классификация ЦОР по химическим дисциплинам в соответствии с организационными формами обучения высшей школы, поскольку специфика конкретной формы обучения обуславливает требования к ЦОР, используемому для ее поддержки. Таким образом, ЦОР делятся на четыре класса:

- программы для поддержки лекционного курса;
- программы для поддержки лабораторного практикума, включая программы для визуализации измерений, офисные программы;
- программы для организации самостоятельной работы, включая моделирующие программы, обучающие программы, программы-тренажеры, химические калькуляторы, тесты с элементами обучения, вспомогательные программы (офисные программы, справочно-информационные системы, экспертные системы);
- программы для мониторинга качества обучения, включая тесты входного, выходного и текущего контроля.

На основании дидактических принципов применения ИКТ в высшей школе, анализа информационных основ обучения и психофизиологических особенностей восприятия информации человеком обоснован ряд требований, в соответствии с которыми следует разрабатывать ЦОР. Рассмотрим, например, требования к программе для компьютеризированной лекции:

- *материал темы в программе должен быть структурирован посредством многоуровневого меню. Разделы, включенные в головное меню, соответствуют плану лекции;*

- *первый раздел программы целесообразно посвящать историческому аспекту;*

- *каждый раздел должен обладать структурной и содержательной полнотой и включать наряду с теоретическим материалом блоки тестов для организации обратной связи в процессе чтения лекции. При этом тестовое задание может быть как в текстовом виде, так и в виде формул соединений, графиков;*

- *особое внимание необходимо уделять выводу текстовой информации. Текст не следует перемещать по экрану, однако целесообразно использовать последова-*

тельный вывод его по частям. Важно обеспечить контрастность букв по отношению к фону. Размер шрифта должен быть достаточно большим с учетом того, что не рекомендуется выводить более шести строк одновременно на экранную форму, если на ней предполагается вывод информации только в текстовом виде;

- программа должна обеспечивать максимальную визуализацию излагаемого материала посредством включения в нее видеофрагментов химических опытов, работы приборов, используемых в химических исследованиях, анимационных фрагментов, статической графики;

- программа должна быть снабжена удобной системой навигации, обеспечивающей лектору быстрый доступ к требуемой информации;

- информационный поток не должен превышать «пропускной способности» каналов восприятия информации человека, но в то же время скорость подачи материала должна быть достаточной для поддержки активности студентов на высоком уровне;

- программа должна обеспечивать дружественную среду обучения, условия для комфортного, производительного труда. Для снятия утомления хорошо себя зарекомендовали включенные в программу короткие музыкальные паузы, например, при переходе из раздела по окончании его изучения в головное меню. Концентрированию внимания способствуют фрагменты тестов, выводимые на экран.

С учетом изложенных требований разработаны программы для лекционного курса по темам «Использование органических реагентов в химическом анализе», «Комплексообразование и его использование в аналитической химии», «Кислотно-основное титрование», «Окислительно-восстановительное титрование», «Комплексонометрия», «Люминесцентный анализ» и др. Их применение позволяет сделать лекцию более информационно насыщенной, создает условия для уменьшения ее иллюстративно-объяснительного характера посредством введения элементов проблемного обучения и позволяет перейти от лекции «монолог лектора» к лекции «полилог: лектор — студенческая аудитория».

Для эффективного переноса акцентов на самостоятельную работу студентов разработаны механизмы интеграции традиционного обучения и инновационных технологий. Так, на рисунке представлена схема обобщенного механизма интеграции традиционного обучения и ИКТ в процессе изучения конкретной темы. В соответствии с предложенной классификацией ЦОР для реализации данного механизма необходимы обучающие программы и программы-тренажеры, тесты с элементами обучения, класс вспомогательных программ, программы для поддержки лабораторного практикума. При разработке обучающих программ для самостоятельной работы необходимо руководствоваться теми же требованиями (за исключением дизайна), что и для программ к лекционному курсу. Однако, учитывая их специфику, к требованиям следует добавить *требование вариативности*: материал необходимо излагать таким образом, чтобы студент мог освоить не только обязательный минимум, но и больший объем в соответствии с его учебными возможностями.

На образовательном веб-сайте по аналитической химии [3] размещены обучающие программы по темам: «Гидролиз и его значение в химическом анализе», «Равновесие в системе “раствор — осадок”», «Кислотно-основное титрова-



Схема механизма интеграции традиционного обучения и ИКТ

ние», «Комплексометрия», «Люминесцентный анализ», программа-тренажер «Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом» и др. Сайт также включает страницу со ссылками на интернет-ресурсы. Студенты имеют доступ к программам из любого компьютерного класса университета.

Механизм интеграции традиционного обучения, ИКТ, проектно-исследовательской технологии реализован, в частности, в методике изучения титриметрических методов анализа, включающей следующие этапы:

- цикл компьютеризированных лекций по теме (в режиме полилога обсуждаются все четыре группы методов);
- самостоятельная работа студентов как с традиционными источниками информации, так и с ЦОР;
- лабораторная работа по теме «Кислотно-основное титрование» (проводится традиционно);
- постановка основополагающего вопроса, «мозговой штурм» по выявлению и формулированию проблемных вопросов, формирование микрогрупп в соответствии с выбранными для решения проблемами;
- поиск информации, необходимой для решения проблемы (в том числе методик анализа), с использованием как традиционных источников, так и сети Интернет;
- освоение методик химического анализа с использованием различных титриметрических методов и анализ реальных объектов;
- обработка результатов анализа, формулирование выводов, оформление результатов с использованием ИКТ;
- защита выполненных проектов.

В заключение следует отметить, что апробация предлагаемой системы подтвердила ее эффективность. Она создает условия для формирования систем-

ных знаний и обобщенных умений, профессионально-педагогических компетенций в условиях минимизации содержания, реализует практико-ориентированность в обучении химической дисциплине, создает условия для развития творческой активности студентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Безрукова Н. П.* Теория и практика модернизации обучения аналитической химии в педагогическом вузе: дис. ... д-ра пед. наук. М., 2006.
2. *Безрукова Н. П., Радаева Н. Ю., Тимиргалиева Т. К.* Общая структура и программа обучения аналитической химии с использованием инновационных технологий. Методическая разработка. Красноярск: РИО КГПУ, 2005. 48 с.
3. *Безрукова Н. П., Воронков С. В.* Образовательный web-сайт по аналитической химии. Свидетельство об отраслевой регистрации ОФАП № 6517. 2006. 70 МВ.

УДК 378.14

**О. С. ПОДОЛЯК, Н. М. ГОЛУБ,  
Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ**

## **ЭЛЕКТИВНЫЕ КУРСЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ ХИМИИ И БИОЛОГИИ В ВУЗЕ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Современная ситуация в развитии высшего профессионального образования в Республике Беларусь во многом определяется перспективами интеграции нашей страны как в европейское, так и в мировое образовательное пространство. Подтверждением данного факта в первую очередь может служить продолжающаяся модернизация вузовского образования в республике, включающая в себя ряд приоритетных направлений развития. Реализация их в ближайшее время позволит подготовить высококвалифицированных в различных областях знаний специалистов, документы которых об образовании будут котироваться в других странах мира. В то же время не стоит забывать, что подготовка специалистов в высших учебных заведениях должна быть ориентирована, прежде всего, на белорусский рынок труда и на то, насколько выпускники будут адаптированы к современным условиям развития профессиональной среды, складывающейся в различных регионах Республики Беларусь.

Как свидетельствует практика, оптимальное решение указанных задач, стоящих перед современным высшим образованием Республики Беларусь, лежит в тесном взаимодействии знаний, умений и навыков студентов, контролируемых стандартами и учебными программами национального и вузовского компонентов, и личностных качеств будущих специалистов (сформированных организаторских способностей, умения принимать решения и брать на себя ответственность за их выполнение, оценивать социальные процессы, определять место и роль в них своей профессиональной деятельности, находить пути для

ее постоянного совершенствования и т. д.). Кроме того, немаловажное значение для развития образовательного процесса в Республике Беларусь имеют и наблюдающиеся, особенно в последние несколько лет, тенденции к усилению междисциплинарных связей и появлению интегрированных курсов на разных этапах обучения как в школе, так и в высшем учебном заведении.

Действующая в Республике Беларусь на протяжении уже около полувека система подготовки преподавателей по смежным специальностям, например, «Английский язык. Немецкий язык», «Физика. Математика», «Биология. Химия», апробирована годами и зарекомендовала себя с лучшей стороны. Для будущих преподавателей химии и биологии химическое образование соответствует профессиональной подготовке относительно получаемой квалификации основной или дополнительной специальности, а химические дисциплины, соответственно, относятся к циклу общепрофессиональных и специальных учебных предметов.

Так, рабочие учебные планы специальностей 1-02 04 03-01 «Химия. Биология», 1-02 04 04-01 «Биология. Химия», 1-31 01 01-02 «Биология» (научно-педагогическая деятельность) на биологическом факультете Брестского государственного университета (БрГУ) имени А. С. Пушкина в настоящий момент включают следующие циклы химических дисциплин: базовые (общие) курсы, курсы по решению совета вуза и элективные курсы, или курсы по выбору студентов (таблица).

**Химические дисциплины в учебном плане специальностей  
1-02 04 03-01, 1-02 04 04-01 и 1-31 01 01-02  
биологического факультета БрГУ имени А. С. Пушкина**

Базовые химические дисциплины	Курсы по решению совета вуза
Общая химия	Кристаллохимия с основами стереохимии
Неорганическая химия	Квантовая механика и квантовая химия
Аналитическая химия	Строение вещества
Физическая и коллоидная химия	История и методология химии
Физико-химические методы исследований в химии и биологии	Химическая технология с основами химической экологии
Органическая химия	Основы химии полимеров
Биологическая химия	Химия высокомолекулярных соединений
Основы химического синтеза	Основы медицинской химии
Методика преподавания химии	

В методической литературе неоднократно рассматривались вопросы, касающиеся специфики преподавания общепрофессиональных химических дисциплин студентам естественнонаучных и педагогических специальностей [1—5]. Рассмотрим место и роль элективных курсов химико-биологической направленности при подготовке будущих специалистов на биологических факультетах университетов, а также условия оптимального сочетания курсов по выбору с химическими и биологическими дисциплинами основного блока более подробно.

## ОСОБЕННОСТИ ВУЗОВСКИХ ЭЛЕКТИВНЫХ КУРСОВ ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ

Традиционно принято считать, что курсы по выбору целиком и полностью отданы на откуп студентам. Однако первоначальный выбор тематики элективных курсов всегда остается за конкретным учебным заведением, решающим, какие из этих курсов наиболее органично дополняют региональный и вузовский компоненты учебных планов специальностей. За студентами же остается право вторичного выбора — из предложенного перечня утвержденных курсов они по своему усмотрению обязаны выбрать определенные дисциплины и освоить их.

При подготовке будущих преподавателей химии и биологии, способных наиболее полно реализовать свой потенциал в профессиональной и социальной сфере, элективные курсы выполняют несколько *основных психолого-педагогических функций*:

- являются «надстройкой» естественнонаучных курсов, обеспечивая углубленное изучение отдельных учебных дисциплин;
- делают более гибким содержание большинства базовых химических курсов, изучение которых, согласно учебным планам и программам конкретных специальностей, может осуществляться на высоком образовательном, но недостаточном профессиональном уровне. Это, в свою очередь, позволяет, во-первых, поддерживать изучение других необходимых студенту учебных дисциплин (соблюдается междисциплинарный подход), и, во-вторых, удовлетворять познавательные потребности обучающихся, способствуя дополнительной подготовке по предмету;
- восполняют «пробелы» базовых учебных курсов, поскольку направлены, главным образом, на формирование у студентов умений и навыков, которые связаны с решением конкретных практических или теоретических задач, а также способствуют организации работы по активизации познавательного интереса школьников к изучению естественных наук;
- снимают противоречие между недостаточным количеством часов на изучение обязательных курсов химико-биологической направленности и растущей потребностью в расширении образовательного поля и развитии компетентностей будущих специалистов по профилям подготовки, востребованным на рынке труда.

При отборе содержания курсов по выбору химико-биологической направленности следует проводить как морфологический, так и функциональный анализ содержимого данных элективов. В ходе морфологического анализа упор делается на взаимосвязь предметного содержания элективного курса с содержанием базовых естественнонаучных курсов с позиции общечеловеческих ценностей, а также научной, профессиональной и компетентностной значимости. На следующем этапе проводится анализ функций учебного содержания, которое должно обеспечивать описание изучаемых объектов, процессов и явлений, их качественное объяснение, осмысление и понимание как на теоретическом уровне, так и на уровне практического преобразования действительности.

Переструктурирование большинства учебных курсов (в том числе и курсов по выбору) с уменьшением доли аудиторных часов позволило существенно из-



менить соотношение различных форм организации учебной деятельности студента. Наличие развитых информационных систем, в частности, систем дистанционного обучения, а также рабочих мест, оборудованных компьютером с выходом в локальные и глобальную сети (в библиотеке, компьютерном классе, дома), в свою очередь, привело к увеличению удельного веса учебной работы студента вне сетки расписания. Главным образом, это связано с увеличением доли самостоятельной работы обучающихся, которая наряду с методами проблемно-поискового характера является средством, стимулирующим познавательную активность будущих специалистов и их направленность на непрерывное самообразование. Подобное положение вещей повлекло за собой необходимость внедрения не только новых методик в дидактическом представлении материала, но и иных организационных форм контроля знаний студентов. Реализуется на первый взгляд парадоксальный педагогический подход: больше самостоятельности — больше контроля. Однако данная ситуация является основой схемы обратной связи в оценке и самооценке результата проделанной работы, что не только стимулирует образовательный процесс, но и повышает уровень ответственности обучаемого при осознании им неотвратимости отчетности. При этом система контроля уровня достижений должна использовать оценку промежуточных результатов, прежде всего как инструмент положительной мотивации студента, а также своевременной коррекции деятельности как обучающихся, так и преподавателя.

Для успешного освоения курсов по выбору также необходима развитая база информационных ресурсов вуза (библиотечный фонд научных и научно-популярных периодических изданий, автоматизированные информационно-поисковые системы, различные интернет-ресурсы и др.), к которой студенты имели бы свободный доступ.

Методическая система любого элективного курса должна находить отражение в учебно-методическом комплексе, включающем программу курса и тематический план, учебное пособие или конспект лекций в печатной или электронной форме, методические рекомендации для преподавателя и задания для самостоятельной работы студентов.

Таким образом, при разработке тех или иных элективных курсов химико-биологической направленности возникает необходимость ответов на следующие вопросы.

- Какие факты, понятия, представления, идеи, принципы, ценности, умения и навыки, методы и виды деятельности предлагаются студентам для усвоения?

- Для каких профессий (областей деятельности) полезны формируемые знания, умения и навыки?

- Каким образом содержание того или иного элективного курса будет способствовать специализации обучения студентов и формированию их профессиональных компетенций?

- Какие дисциплины в целом или темы из каких дисциплин (не обязательно естественнонаучных) должны быть освоены студентами предварительно?

- Какой реальный материал должен быть подготовлен преподавателем к моменту начала изучения курса?

В целях определения отношения студентов биологического факультета БрГУ имени А. С. Пушкина к содержанию образования по химическим дисциплинам

плинам профессионального цикла в 2009/10 учебном году нами было проведено анкетирование. Анкетирование было анонимным и в нем приняли участие 117 студентов, в т. ч. 68 студентов (из них 56 девушек и 12 юношей) третьего курса и 49 студентов (42 девушки и 7 юношей) четвертого курса.

Один из вопросов анкеты был сформулирован следующим образом: «*Какие курсы по выбору по химии Вы бы рекомендовали ввести в учебную программу вуза?*»

Приведены наиболее показательные примеры ответов:

- химия продуктов питания;
- химия ядовитых веществ;
- химия радиоактивных веществ;
- ядерная химия;
- фармацевтическая химия;
- занимательная химия;
- химия в повседневной жизни;
- алхимия в истории химии;
- экспериментальная химия;
- зеленая химия;
- химия лекарственных растений;
- методика решения расчетных химических задач;
- методика проведения школьных опытов по химии.

Все предложенные студентами элективные курсы можно условно разделить на три группы:

● *предметно-ориентированные курсы*, направленные на развитие познавательного интереса студентов к предметам химического профиля, на расширение и углубление их знаний по данной дисциплине;

● *межпредметные курсы*, предназначенные для интеграции знаний смежных естественнонаучных дисциплин как необходимого условия успешного обучения в старшей школе и высших учебных заведениях по специальностям химико-биологического профиля;

● *курсы прикладного характера*, отражающие связь химии с повседневной жизнью человека в различных аспектах.

Одним из курсов, который можно предложить студентам в качестве элективного, может быть разработанный нами курс «Химические элементы и их соединения в жизни живых организмов», проходящий в настоящее время апробацию среди студентов четвертого курса специальности «Биология. Химия» биологического факультета БрГУ имени А. С. Пушкина.

Рассмотрение учебного материала в данном курсе преследует следующую *цель*: обобщение и систематизация знаний студентов, ранее полученных ими при изучении ряда смежных естественнонаучных дисциплин, необходимых для самостоятельного установления причинно-следственных связей явлений живой и неживой природы, а также для формирования четкой системы валеологических знаний учащихся как важнейших предпосылок здорового образа жизни человека.

*Ведущими идеями* данного курса являются:

● функционирование живого организма как единого целого посредством взаимодействия химических веществ;

- взаимосвязь химических реакций и проявляемых функций живого организма;
- познание на химическом уровне организма человека как сложной химической системы, изучение его взаимосвязи с окружающей средой.

*Задачи курса:*

- усвоение знаний о молекулярных основах жизнедеятельности растительных и животных организмов и их влиянии на здоровье человека;
- формирование представлений о практической значимости результатов исследований в области биохимии различных систематических групп бактерий, протист, грибов, растений и животных для человека;
- формирование навыков здорового образа жизни;
- приобретение умений и навыков, необходимых для проведения биохимического эксперимента и исследовательской работы.

В соответствии с поставленными целью и задачами структура элективного курса «Химические элементы и их соединения в жизни живых организмов» включает *пять основных тем (блоков)*:

1. «Влияние химических элементов на биологические объекты».
2. «Влияние отдельных групп живых организмов на жизнь и здоровье человека».
3. «Особенности питания человека».
4. «Влияние вредных веществ на организм человека».
5. «Лекарственные препараты и организм человека».

Программой данного курса предусматривается выполнение студентами ряда практических работ, которые помогут сформировать у них практические умения и навыки, необходимые для выполнения исследовательской работы. В связи с тенденцией к уменьшению числа аудиторных занятий (лекций) и увеличению роли самостоятельной работы некоторые вопросы программы предлагаются студентам для самостоятельного рассмотрения, результаты которого они могут продемонстрировать при защите рефератов на семинарских занятиях.

Поскольку элективный курс предназначен для студентов старших курсов биологического факультета, освоение его содержания позволит им более осмысленно подойти к изучению вузовской программы не только по дисциплинам химической направленности, но и по многим биологическим дисциплинам. Кроме того, в ходе изучения данного курса возможно проведение диспутов или круглых столов, которые позволят будущим педагогам найти оптимальные решения ряда профессиональных задач по активизации познавательного интереса школьников к изучению естественных наук с тем, чтобы те могли не только усвоить результаты интеграции знаний, но и сами устанавливать межпредметные связи.

Анализ литературных данных и опыт подготовки курса «Химические элементы и их соединения в жизни живых организмов» позволяют нам сформулировать ряд общих рекомендаций, лежащих в основе разработки любого элективного курса химико-биологической направленности при подготовке преподавателей естественнонаучных дисциплин в высших учебных заведениях.

1. Систематизация и выделение «базового ядра» информации химических и биологических аспектов естествознания, подлежащей переводу в дидактиче-

скую плоскость (дидактическая трансформация). Основная задача на данном этапе — установить, что и в каком объеме должно стать предметом этой трансформации.

2. Целеполагание. Этап предусматривает дидактический анализ целей (первичное представление о конечном результате обучения) и создание целевого проекта (установление необходимых условий реализации, обеспечивающих гарантированность получения необходимого результата). Здесь должна четко просматриваться связь результатов обучения с моделью будущего специалиста.

3. Трансформация содержания профессиональной деятельности в дидактические объекты. Этот процесс осуществляется путем анализа, обобщения, отбора, дидактического сокращения и качественной редукции материала, подлежащего трансформации. Также выстраиваются отношения между методами и формами научного познания и средствами учебной коммуникации, между системой наук и структурой учебных химических дисциплин.

4. Проектирование технологии изучения элективного курса.

5. Инструментализация, оформление отобранного содержания и технологии его освоения в виде программ, учебных и методических пособий и других материалов дидактического характера, предназначенных для преподавателей и студентов.

Немаловажную роль в образовательном процессе играют методы и формы обучения, определяемые требованиями специализации, возможностью развития и саморазвития личности и учитывающие уровень подготовки студентов. В связи с этим основные приоритеты методики изучения элективных курсов направлены:

- на междисциплинарную интеграцию, содействующую становлению целостного мировоззрения; обучение через опыт и сотрудничество;
- интерактивность (работа в малых группах, имитационное моделирование, тренинги);
- учет индивидуальных особенностей и потребностей обучающихся;
- личностно-деятельностный и субъект-субъектный подход (привлечение большего внимания к личности обучающегося, равноправное взаимодействие преподавателя и студента).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элективные курсы, содержащие самые актуальные, перспективные и передовые решения и предложения для конкретной сферы профессиональной деятельности выпускников, по определенным причинам не вошедшие в образовательный минимум учебных программ по дисциплинам специальности, являются одним из наиболее удачных путей улучшения качества подготовки студентов в высших учебных заведениях Республики Беларусь.

Возможность постоянного обновления содержания элективных курсов служит одним из эффективнейших инструментов динамичной и вместе с тем эволюционной модернизации образования в такой непростой области, как естествознание. Разрабатываемые новые и дополняемые из года в год уже имеющиеся курсы позволяют отобрать наиболее эффективные нововведения в данной области знаний, ввести в учебные планы те из них, которые оправдывают себя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Горошко Н. Н.* // Хімія: праблемы выкладання. 1998. № 3. С. 62—69.
2. *Лахвич Ф. Ф.* // Хімія: праблемы выкладання. 2001. № 2. С. 73—84.
3. *Андреева Г. Ю.* Особенности методики изучения химии элементов в педагогическом вузе на основе выделения инвариантов : дис. ... канд. пед. наук : 13.00.02. М., 2005.
4. *Василевская Е. И., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В.* // Практическая подготовка специалистов в условиях университетского образования: состояние, проблемы, перспективы: материалы междунар. науч.-практич. конф. Витебск: Изд-во УО «ВГУ имени П. М. Машерова», 2008. С. 57—58.
5. *Подольяк О. С., Голуб Н. М., Василевская Е. И.* // Современное образование: преемственность и непрерывность современной образовательной системы «Школа — вуз»: материалы VII Междунар. науч.-метод. конф. Гомель, 2009. Ч. 1. С. 42—44.

УДК 54 : 1

Е. И. ЯНЧУК

## ХИМИЯ В ПОЛЕ ФИЛОСОФСКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наука и философия как элементы культуры и специфические виды интеллектуальной деятельности возникают практически одновременно в середине первого тысячелетия до н. э. в Древней Греции — во время так называемой первой интеллектуальной революции. На протяжении всей своей последующей истории они существуют и развиваются в разнообразных отношениях друг к другу. С момента формирования классической науки в современном ее понимании в XVII в. наука в лице естествознания становится также объектом философско-методологического осмысления. Интерес к науке проявился в творчестве многих именитых ученых и философов того времени. Но наиболее рельефно данная проблематика заявляет о себе в XX в., когда наука становится непосредственной производительной силой общества и дальнейшее развитие общественных отношений без достижений науки не представляется возможным.

Как вполне самостоятельная отрасль знания и исследовательских практик философия и методология науки складывается ко второй половине XX в. Причем процесс становления нового исследовательского направления протекает в разных условиях и, соответственно, в рамках разных философско-методологических традиций. В советской традиции это в конечном итоге приводит к возникновению особого раздела философских знаний, получивших название «Философские вопросы естествознания». Мировоззренческой и методологической основой данной исследовательской отрасли в советской философии стала философия диалектического материализма. В современных условиях эта линия продолжается в рамках историко-генетической концепции философии и методологии науки.

В современной западной философии интерес к науке наиболее рельефно проявляется в рамках аналитической традиции как одной из ведущих и влиятельных стратегий философствования. Развиваемая в недрах аналитизма позитивистская версия философии (нередко так и называемая в литературе — «философия науки») демонстрирует стремление к тщательному анализу языка научных текстов и далее к рассмотрению науки как особого культурного феномена в широком культурном контексте.

В обоих случаях наибольший исследовательский интерес привлекают к себе такие отрасли знания, как логика, математика, физика. Большая часть всего философско-методологического арсенала, разработанного относительно естественнонаучного знания, базируется на материале физики. К концу XX в. к ряду указанных дисциплин присоединяется и биология. Определенный философско-методологический интерес складывается по отношению к экономике, астрономии. Развиваются философия литературы, истории, права, техники, языка и т. д. Химия же остается в роли падчерицы. Она не становится предметом тщательного философско-методологического анализа: обращение к материалу химии чаще всего обусловлено иллюстративными потребностями.

Одной из причин такого положения дел является тот факт, что химию часто рассматривают как прикладную дисциплину, существование и развитие которой целиком и полностью определяется физическим знанием. Такой редукции к физике способствовало формирование среди философов и методологов науки убеждения в том, что химия не порождает великих идей, сравнимых с квантовой механикой и теорией относительности в физике, с одной стороны, и эволюционным учением Ч. Дарвина в биологии, с другой [1].

Кроме того, будучи сама теоретическим знанием, философия не проявляла интереса к эмпирически нагруженным дисциплинам, а именно таковой является химия. При этом популярной была история химии, и по данной тематике опубликовано много работ. Тем не менее с учетом сложившихся обстоятельств, ряд авторов обращаются к рассмотрению химии в русле философско-методологических исследований. Среди наших соотечественников во второй половине XX в. можно назвать следующих авторов: Н. А. Будрейко, Р. В. Гарковенко, Ю. А. Жданов, Б. М. Кедров, В. И. Кузнецов, А. А. Печенкин, М. И. Шапаронов, З. И. Шептунова, Н. А. Фигуровский (Москва), Т. С. Васильева и В. В. Орлов (Пермь), В. Е. Комаров и Г. Е. Рязанова (Саратов), И. Просвирякова (Казань), М. К. Буслова, В. С. Вязовкин, Т. А. Пузыревич, Е. И. Янчук (Минск).

Исследовательский интерес к химии в западном сообществе рельефно проявился в начале 90-х гг. прошлого столетия. Речь идет о возникновении «Международного общества философии химии» — «International Society for the Philosophy of Chemistry» (ISPC). Произошло это в 1994 г., в котором состоялся ряд мероприятий, ознаменовавших «рождение» нового неформального сообщества, объединившего как профессиональных химиков, так и философов и методологов, историков науки, специалистов в области образования. Этими мероприятиями стали, в частности, Международные конференции по философии химии в Лондоне и Карлсруэ. Осенью того же года Американская ассоциация философии науки во время очередного конгресса проводит коллокви-

ум по философии химии. Аналогичные мероприятия проходят в Марбурге и Риме. В 1995 г. на 10-м Международном конгрессе по логике, методологии и философии науки, который проходил во Флоренции, было сделано 7 докладов по тематике философии химии.

В этом же 1995 г. появился первый журнал (в электронном виде), отображающий тематику философии химии. Этот журнал называется *Hyle: An international Journal for the Philosophy of Chemistry*. В 1997 г. его третий выпуск уже вышел как полноценное печатное издание. В этом же году на международном симпозиуме по философии химии и биохимии (Илклей, Великобритания, июль 1997 г.) было завершено формальное образование ISPC. Была принята Конституция нового сообщества и определены организационные структуры в лице Исполнительного Комитета ISPC. Почетным президентом исполнительного комитета на данный момент является известный британский философ Rom Harré (Оксфорд, Великобритания), работающий в рамках парадигмы социального конструктивизма. Его членами являются Michael Akeroyd (Великобритания), Robin Hendry (Великобритания), Paul Needham (Швеция), Klaus Ruthenberg (Германия), Eric Scerri (США), Brigitte van Tiggelen (Бельгия). Задача исполнительного комитета заключается в организации ежегодных мероприятий — конференций и летних симпозиумов (Summer Symposium), а также в координации коммуникаций между всеми заинтересованными участниками. Электронный адрес официального сайта ISPC: [www.ispc.sas.upenn.edu](http://www.ispc.sas.upenn.edu) [2].

В 1997 г. специальный выпуск журнала *Synthese: An International Journal for Epistemology, Methodology and Philosophy of Science* [3] был посвящен философии химии, что сделало возможным знакомство широкой философской аудитории с новой проблематикой. В 1999 г. выходит первый выпуск еще одного издания: *Foundations of Chemistry* («Основы химии»). Среди авторов могут быть названы Joseph Early Sr. (Джорджтаунский университет, факультет химии, США), Eric R. Scerri (Калифорнийский университет, Лос-Анжелес, факультет химии и биохимии, США), J. van Brakel (Высшая школа философии, Лейвенский университет, Бельгия), F. M. Akeroyd (Брэдфорд колледж, Великобритания) и другие. С библиографией по проблематике «философии химии» можно познакомиться в [4], учитывая при этом, что результаты библиографического исследования приведены по состоянию на 1997 г.

Тематика статей как в русскоязычной, так и зарубежной литературе по вопросам философии химии чаще всего касается онтологической и эпистемологической проблематики. Другими словами, речь идет о рассмотрении химического как особого типа реальности и о способах его изучения. При этом, безусловно, не умаляется значение социальных проблем прикладной химии, фармации, экологической (или «зеленой») химии, а также очень сложных и в то же время важных и интересных этических и эстетических проблем химии и как науки, и как формы культуры.

Следует отметить, что активизация интереса к химии как объекту философско-методологического рассмотрения приходится на 80-е гг. прошлого столетия не случайно. В большой степени это связано с так называемым эмпири-

ческим поворотом [5], который произошел в данный период времени в философии науки. Как результат, возникает новое исследовательское направление в философии и методологии науки: философия экспериментирования. В силу того, что химия является эмпирически нагруженной дисциплиной, она привлекла к себе внимание, а это привело тем самым к возникновению философии химии.

Философия химии по своему статусу определяется как междисциплинарная исследовательская область. Среди активно обсуждаемых в рамках нового направления проблем считаю необходимым обозначить следующие.

**Проблема редукции химии к физике.** В этом вопросе ряд исследователей свели химию к физике на том основании, что между физическими и химическими явлениями сложно усмотреть качественные различия. Химия тем самым рассматривается как один из прикладных разделов физики. Возможность и степень редукции химии к физике получили свое рассмотрение во многих работах упомянутых выше авторов как в рамках «философских вопросов химии», так и «философии химии» [6, 7]. Тот факт, что в советской философской литературе данная проблема привлекла к себе серьезное внимание философов и методологов науки и получила детальное рассмотрение, подчеркивается и нашими зарубежными коллегами [8].

Большинство авторов, работающих в рамках обеих традиций, в качестве наиболее приемлемого решения данной проблемы считают позицию, согласно которой физическое и химическое, с одной стороны, тесно соприкасаются друг с другом, а с другой — обладают специфическими характеристиками. Необходимо связи физики и химии предрекал еще М. В. Ломоносов. Он писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так соединены между собою, что одна без другой в совершенстве быть не могут» [9].

В результате возникновения и развития квантовой механики, физики элементарных частиц связь физики и химии стала еще более тесной. Эти физические теории стали теоретическим фундаментом современной химии. С ними связан ключ к объяснению свойств химических соединений, механизмов превращения вещества, к выяснению существа законов химии и т. п. Физика блестяще решила многие принципиальные вопросы современной химической науки. Квантовая физика создала для химии мощный теоретический фундамент, теоретизировав тем самым химию в целом. Вопрос же о соотношении физики (в лице квантовой физики) и химии сохранил свою актуальность. Конструктивным в рассмотрении указанной проблемы видится подход, согласно которому квантово-физические теории описывают и объясняют физические стороны химических процессов. Химическое же нельзя объяснить, рассматривая только физические аспекты химических явлений. Такое объяснение будет неполным. Атом не является аддитивной системой, и его свойства нельзя рассматривать как простую сумму свойств входящих в него элементарных частиц. Большую роль в понимании химических процессов играет химическое сродство, требующее учитывать не только свойства, детерминированные электронной конфигурацией, но и условия протекания химического превращения, а также характер и энергию связей между атомами.



Тем самым редукцию химического к физическому не следует рассматривать буквально, а следует считать удобным исследовательским приемом, помня и учитывая при этом его объективные ограничения.

**Проблема природы химических моделей.** Наряду с выявлением существенных характеристик моделей, используемых в химии, также обсуждается возможность их генерализации, т. е. применения к широкому кругу явлений, а не только в рамках решения конкретной исследовательской задачи. Такая постановка вопроса не является случайной, ведь в силу целого ряда причин, в том числе эмпирической наполненности химического знания, многие модели успешно «работают» в конкретных познавательных ситуациях и не могут быть распространены на другие случаи.

В химии, как и в целом в дисциплинах опытно-экспериментального естествознания, важное значение приобретают эмпирические и полуэмпирические законы. Специфика их заключается в том, что они не выходят за пределы непосредственно наблюдаемых параметров, выражают постоянство определенных существенных свойств изучаемого объекта, упорядочивают опытный базис, служат основой для последующих процедур объяснения и предсказания, осуществляемых в рамках теоретического знания.

Следует также особым образом подчеркнуть, что указанная проблема и то или иное ее решение весьма важны не только в исследовательской, но и в педагогической деятельности. Вполне закономерным становится вопрос о реальности того, что мы отображаем с помощью различных моделей. Необходимо подчеркнуть тот факт, что описание в макроскопических масштабах различных наблюдаемых состояний вещества опирается на его так называемые вторичные свойства, которые во многом зависят от возможностей и характера восприятия объекта изучения органами чувств человека. Речь идет в первую очередь о запахе, цвете, а также вкусе как органолептических характеристиках химических соединений, знание о которых достигается в процессе феноменологического исследования.

Гораздо более сложная ситуация возникает в случае использования квантово-механических моделей. При этом подчеркивается, что такой важный для химии концепт, как «молекулярная структура», при рассмотрении его на квантово-механическом уровне становится не более чем метафорой. Причем это в полном смысле метафора: за ней нет какой-либо предметной реальности. По своему статусу она определяется как математическая абстракция, с помощью которой описываются не молекулярные структуры и конфигурации, а системы взаимодействующих протонов и электронов. В таком понимании, с физической точки зрения, представления об атомных орбиталях и конфигурациях теряют всякий онтологический смысл. В отличие от этого химик рассуждает о них как о вполне реально существующих объектах. В данной познавательной ситуации химик оказывается на позициях так называемого «наивного реализма», который признает реальность тех моделей, которые используются в исследовании. Такое расхождение в понимании электронных явлений физиками и химиками дает основания, согласно [6], называть атомные орбитали и конфигурации «орбиталями химиков».

В рамках обозначенной проблемной области также обсуждаются способы визуализации и репрезентации химической информации, что выводит на рас-

смотрение языка химической науки [10]. В целях сохранения научной информации и последующего ее применения в образовательной и исследовательской деятельности могут быть использованы различные знаковые средства. Среди них можно выделить вербально-терминологические, иконические, символические и формальные средства. Вербально-терминологические наиболее близки к естественному языку повседневного общения и активно заимствуют его понятийный аппарат. Такие средства используются для описания наблюдаемых явлений и широко представлены на эмпирическом уровне научного исследования. Иконические средства в научной практике — это графики, схемы, чертежи, диаграммы, гистограммы и т. п. Они выполняют наглядно-иллюстративную функцию и отражают некоторые свойства, качества, состояния, функции заменяемых с их помощью объектов изучения. Символические средства наиболее далеко отстоят от обозначаемых с их помощью объектов: они репрезентируют объект на основании его интерпретации исследователем, их связь с объектом условна и является результатом конвенции, которая достигается в рамках профессионального научного сообщества.

Сформировавшийся в конечном итоге язык химии весьма своеобразен. В целом он формируется на базе физического языка, использует математическую символику и общефизическую терминологию. Язык химии также сильно тяготеет к естественному языку повседневного общения. Это вызвано важностью описательного аспекта химического исследования.

Структурные формулы, валентные схемы, уравнения реакций — это специфически химические символические средства визуализации и репрезентации химической информации. Отличительной особенностью языка химии также является наличие химической номенклатуры со сложной синонимией терминов. Химическое соединение может быть названо по-разному, может иметь не одно, а несколько названий. Каждое соединение имеет свою химическую формулу (брутто и структурную), химическое название по принятой терминологии, а также обозначается словом естественного языка. Часто используются так называемые тривиальные названия, под которыми соединения стали известны еще до создания рациональной номенклатуры.

**Этические и экологические аспекты современной химии.** Данная проекция в рассмотрении химии в первую очередь касается синтетической химии и химической индустрии, развиваемой для решения разнообразных практических общественных задач. Слово «КЭМРОН» уже знают во многих странах мира. Оно происходит от английского «CHEMRAWN» или «CHEMical Research Applied to World Needs» — «Химические исследования в приложении к потребностям человечества» [11, 12]. Это представительные научные конференции, которые проводит Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC), начиная с 1978 г. К текущему моменту состоялось 18 конференций, на которых обсуждались задачи химической науки и химической индустрии в решении важнейших проблем человечества, влияние новейших достижений химии на развитие мировой цивилизации. Примечателен тот факт, что последняя, восемнадцатая конференция (август, 2009 г., г. Глазго) обратилась к теме «Этика. Наука. Развитие». Показателен выход дисциплинарного научного дискурса за пределы рассмотрения собственно химических

проблем. Большое значение приобретает поворот к анализу мировоззренческих и аксиологических аспектов химического знания, что свидетельствует о становлении и развитии химии конца XX в. как науки постнеклассического типа. Весьма показателен также тот факт, что 2011 г. объявлен Организацией Объединенных Наций Годом химии [13].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Brakel J. van* // Foundations of Chemistry. 1999. №. 1. P. 111—174.
2. <<http://www.ispc.sas.upenn.edu>>
3. См.: *Synthese (International Journal for Epistemology, Methodology and Philosophy of Science)*. 1997. Vol. 111, № 3.
4. *Scerri E. R.* // *Synthese*. 1997. Vol. 111, № 3. P. 305—324.
5. *Сторожук Л. Ю.* // *Философия науки*. 2004. № 3. С. 87—120.
6. *Scerri E. R.* // *J. Chem. Education*. 2000. Vol. 77, № XX. P. 1—4.
7. *Scerri E. R.* // *Chemistry International*. 2003. May — June. P. 7—9.
8. *Brakel J. van* // *Ibid.* P. 122—129.
9. *Ломоносов М. В.* Полное собр. соч. М., 1957. Т. 10. С. 120.
10. *Янчук А. И., Мычко Д. И.* // *Народная асвета*. 1996. № 12. С. 126—135.
11. <http://www.old.iupac.org/standing/chemrawn/history.html>.
12. *Malin John M.* History and Effectiveness of CHEMRAWN Conferences, 1978—2006 // [http://www.old.iupac.org/standing/chemrawn/CR\\_History\\_061027.pdf](http://www.old.iupac.org/standing/chemrawn/CR_History_061027.pdf).
13. <http://www.chemistry2011.org/>.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 546.56:541.621:541.141.7

*Матулис Виталий Э., Палагин Д. М., Можейко А. С., Ивашкевич О. А.* **Теоретическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag<sub>8</sub>** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 9—16.

В рамках теории функционала плотности (*DFT*) проведено квантово-химическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag<sub>8</sub>. Рассмотрено взаимодействие NO с кластерами двух типов: наиболее стабильный кластер в газовой фазе (структура I), наиболее стабильный кластер (структура II), адсорбированный на поверхности рутила TiO<sub>2</sub> (110). Предложено девять начальных структур комплекса Ag<sub>8</sub>—NO, построенных на основании анализа формы молекулярных орбиталей. Для всех структур рассчитана энергия адсорбции, длина связи N—O и колебательные частоты. Показано, что в случае взаимодействия молекулы NO со структурой I соответствующие значения энергий взаимодействия увеличиваются в ряду:  $E_{\text{адс}}$  (катион) <  $E_{\text{адс}}$  (нейтральный) <  $E_{\text{адс}}$  (анион). В случае структуры II обнаружена иная зависимость:  $E_{\text{адс}}$  (анион) <  $E_{\text{адс}}$  (катион) <  $E_{\text{адс}}$  (нейтральный). Кроме того, взаимодействие NO с нейтральной структурой II, характеризуется наибольшим увеличением длины связи N—O и уменьшением соответствующей частоты колебания. Следовательно, данный тип взаимодействия наиболее благоприятен для последующей фрагментации NO.

Библиогр. 16 назв., ил. 6.

УДК 546.667'185

*Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* **Кристаллизация фосфатов тулия в системе Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 16—24.

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в системе Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O в интервале температур 20—300 °C и соотношении реагентов P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 : 1. Определены условия получения семи фосфатов тулия. Впервые синтезированные шесть фосфатов идентифицированы и охарактеризованы с помощью химического анализа, РФА и тонкослойной хроматографии. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °C в системе Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O последовательно кристаллизуются TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (метастаб.), TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O, TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Tm<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O ( $n < 1$ ), Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—C (метастаб.) и Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II. Установлено, что Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 10,886(1)$ ,  $b = 9,647(1)$ ,  $c = 6,948(1)$  Å;  $\beta = 91,69(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ .

Библиогр. 25 назв., табл. 5.

УДК 548.73:(546.72+546.73+546.74)

*Захаров Ю. А., Пугачёв В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н.* **Наноразмерные порошки системы железо—кобальт** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 24—32.

Впервые методами дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, элементного анализа, электронной микроскопии, деривато-масс-спектрометрии, измерения магнитных свойств изучены особенности синтеза и свойства наноразмерных порошков системы Fe—Co, полученных восстановлением водных растворов хлоридов при 80—90 °С, т. е. в условиях близких к нормальным. Установлены макростадии процесса синтеза в щелочной среде, рассмотрены структурные характеристики и предложен формульный состав промежуточного продукта, особенности которого, по мнению авторов, являются условием формирования одного из конечных продуктов восстановления — твердого раствора железа в кобальте. Доказано образование последнего, определены области гомогенности при 80—400 °С. Построен в первом приближении фазовый портрет наноразмерной системы Fe—Co.

Библиогр. 9 назв., ил. 5.

УДК 621.357.7

*Свиридова Т. В., Свиридов Д. В.* **Синтез оксидных нано- и микрофаз и металл-матричных композитов на их основе** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 33—37.

Исследование кинетики и механизма электрохимического соосаждения никеля и нано- и микрофаз TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показало, что использование в качестве фазы внедрения частиц MoO<sub>3</sub> с оболочкой из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> позволяет получать износостойкие композитные покрытия из низкоконцентрированных суспензионных электролитов, причем слоистая структура, характерная для гексагонального триоксида молибдена, придает композиту самосмазывающие свойства, в то время как редокс-свойства, присущие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, обеспечивают эффективное зарастание частиц MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> матричным металлом.

Библиогр. 5 назв., ил. 4.

УДК 541.138:544.164

*Свиридов Д. В., Щукин Д. Г., Свиридова Т. В.* **Сонохимическая пассивация алюминия и алюминиевых сплавов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 37—40.

Облучение поверхности алюминия и алюминий-медных сплавов ультразвуком высокой интенсивности (57 Вт/см<sup>2</sup>) приводит к формированию поверхностного слоя из гидроксида алюминия, претерпевающего постепенную дегидратацию с образованием фазы бемита. Результатом является возникновение блокирующего поверхностного слоя, надежно изолирующего поверхностные включения, обогащенные медью, что предупреждает развитие поверхностной коррозии.

Библиогр. 7 назв., ил. 3.

УДК 546.41

*Мусская О. Н., Кулак А. И., Крутько В. К., Лесникович Л. А., Уласевич С. А. Дегидратация гелей гидроксиапатита и трикальцийфосфата до биоактивных ксерогелей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 41—48.*

Изучено влияние различных способов дегидратации гелей гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ) на физико-химические свойства ксерогелей. Установлено, что ксерогель ГА характеризуется эквивалентным размером частиц 0,1—2,3 мкм, удельной поверхностью 145—155 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,5—0,8 см<sup>3</sup>/г, средним размером пор 13—21 нм и наличием кристаллогидратной воды 1,4—4,3 %. Для ксерогеля ТКФ в форме монолитных конгломератов либо порошка характерна меньшая удельная поверхность 88—120 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,3—0,7 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 13—23 нм и наличие кристаллогидратной воды 2,5—3,3 %. Методом рентгенофазового анализа установлено, что обезвоживание гелей ГА и ТКФ на воздухе при 40—70 °С, водоотнимающими агентами (этанолом, ацетоном) и криогенной обработкой при –18 °С обеспечивает сохранение их нанокристаллической структуры, которая обуславливает их биоактивность, что подтверждается медицинскими испытаниями.

Библиогр. 12 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 661.8.018.4 : [546.284—32 : 546.824—31]

*Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. Влияние термообработки на структурно-химические свойства композитов SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 48—55.*

Синтезированы композиты в системе SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> методами совместного гидролиза ингредиентов и ориентированного наращивания наноразмерного диоксида титана на микросферах диоксида кремния. Последние получали из тетраэтоксисилана и из раствора жидкого стекла в присутствии катионов аммония. Исходные образцы и продукты термической обработки охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, адсорбционной гравиметрии, химического и дифференциально-термического анализа. Установлено, что термическая обработка композита в интервале температур 20—1000 °С сопровождается потерей массы образцов до 10—25 %, связанной с удалением развитого гидратного и гидроксильного покрова, трансформацией структуры с уменьшением удельной поверхности, кристаллизацией титансодержащего компонента. Лабильность структурно-химических свойств композитов к термическому воздействию определяется, главным образом, соотношением компонентов и морфологическими особенностями композита.

Библиогр. 7 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 666.1:621.9.025.7.004.8

*Курило И. И., Черник А. А., Жарский И. М. Начальная стадия анодного окисления тройного сплава Co—Cu—Sn // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 55—61.*

С использованием ряда электрохимических методов изучены кинетические особенности процесса анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в серноокислых растворах. Установлено, что на начальной стадии наблюдается процесс селективного растворения кобальта. При прохождении через межфазную границу 23—25 Кл/см<sup>2</sup> протекает процесс равномерного анодного растворения сплава. При увеличении степени

развития поверхности и низких значениях анодного потенциала возможно псевдоселективное растворение сплава. Изучены механизмы начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в серноокислых растворах.

Библиогр. 3 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.34

*Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г., Белясова Н. Б., Антоновская Л. И., Каменская Т. Н., Азаров С. М., Макалун В. Н., Тарасевич В. А. Анти-микробные свойства керамики с пленочными серебросодержащими структурами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 61—69.*

Путем последовательной обработки керамики в растворах соединений олова, олова и серебра на ее поверхности сформированы серебросодержащие пленочные структуры с оксигалогенидами олова. Изучены взаимосвязи между составом пленок на поверхности керамики, их структурой и условиями проявления биоцидных свойств в отношении тест-культур разных микроорганизмов. Установлено, что серебро в обычной для него металлической форме проявляет невысокую биоцидную активность, в отличие от образцов с пленочными структурами, содержащими небольшое количество серебра. Функцию биологически активного агента антимикробной защиты керамики выполняют ионы серебра, являющиеся сильным окислителем многих органических соединений. Их источником служит серебро в легко окисляемой высокодисперсной форме и его труднорастворимые соединения, стабилизированные пленочными оксигалогенидами олова.

Библиогр. 11 назв., ил. 2, табл. 4.

УДК 541.124+546.431

*Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 70—76.*

Исследована кристаллическая структура ферритов  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  и  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_x\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Установлено, что однофазные образцы со структурой магнетопломбита образуются при  $0 \leq x \leq 0,3$ , а при  $0,4 \leq x \leq 0,5$  присутствуют также фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . При комнатной температуре установлена зависимость параметров кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  от состава. Петли гистерезиса получены в магнитных полях до 14 Т при температурах 6 и 300 К. Установлена зависимость намагниченности насыщения, коэрцитивной силы от состава. Показано, что ферриты систем  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})_x\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  при  $0,1 \leq x \leq 0,2$  перспективны для изготовления постоянных магнитов с улучшенными характеристиками.

Библиогр. 5 назв., ил. 3, табл. 2.

УДК 541.14

*Иванов Д. К., Иванова Ю. А., Стрельцов Е. А. Электрохимическое осаждение теллура и свинца в нанопоры анодных пленок оксида алюминия на поверхности титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 76—82.*

Изучены закономерности формирования безбарьерных нанопористых матриц анодного оксида алюминия (АОА) на поверхности Ti, пригодных для темплатного

электросинтеза. Установлено, что осаждение теллура в нанопористый АОА происходит с перенапряжением и носит диффузионно-лимитированный характер. Рассматриваются процессы электрохимического модифицирования наночастиц Те в матрице АОА адатомами свинца, приводящие к их трансформации в РвТе.

Библиогр. 23 назв., ил. 4.

УДК 541.138:539.216

*Рабчинский С. М., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А.* **Катодное осаждение кадмия на поверхность поликристаллического  $p$ -Se: сопоставление темнового и фотоэлектрохимического процессов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 83—91.

Катодное осаждение кадмия протекает на поликристаллическом  $p$ -Se с небольшим перенапряжением (десятки милливольт) при  $E < E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ . Дофазовое осаждение кадмия (в виде атомного слоя  $\text{Cd}_{ad}$ ) происходит только при освещении электрода при потенциалах, превышающих равновесный потенциал системы  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  на 700 мВ. Этот поверхностно-лимитированный процесс характеризуется сильно затухающей скоростью катодной реакции при постоянном потенциале электрода. Параллельно с фотоэлектрохимическим формированием  $\text{Cd}_{ad}$  происходит и осаждение наночастиц CdSe на поверхность селена. На основе анализа циклических вольтамперограмм и потенциодинамических спектров импеданса установлены интервалы потенциалов анодного окисления фазы кадмия, адатомного слоя кадмия и частиц CdSe.

Библиогр. 30 назв., ил. 5.

УДК 548.736

*Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Селевич А. Ф.* **Модулированная кристаллическая структура полифосфата молибдена(III)** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 91—97.

Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая структура  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  модификации С. Интерпретация дифракционных данных проведена в (3+1)-мерном суперпространстве методом полнопрофильного анализа. Установлено, что при комнатной температуре  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  имеет несоразмерно модулированную структуру с позиционной модуляцией вдоль оси  $b$ . Соединение кристаллизуется в суперпространственной группе  $Xc(0\beta 0)0$ ,  $\beta = 0,34742(15)$ . Показано, что порошковая дифрактометрия является удобным инструментом для изучения модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов.

Библиогр. 15 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК [546.185 + 546.226]:543.42-74

*Малашонок И. Е.* **Инфракрасная спектроскопия неорганических кристаллогидратов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 97—102.

Исследованы инфракрасные спектры кристаллогидратов ортофосфатов, циклических и цепочечных конденсированных фосфатов и сульфатов. Анализ спектров показал, что колебания молекул воды чувствительны к размеру и электронной конфигурации ионов металла  $M^{n+}$  и зависят от величины константы диссоциации соответствующих оснований. С увеличением протонакцепторной способности



анионов увеличивается прочность связывания молекул воды в кристаллической решетке. При этом в спектрах происходит смещение в сторону низких частот положения полос, соответствующих валентным колебаниям молекул воды. Наблюдаемые смещения полос валентных колебаний групп O—H увеличиваются в ряду: сульфаты < циклические фосфаты < цепочечные фосфаты < ортофосфаты. Особенности связывания молекул воды в структуре кристаллогидратов определяют механизм их дегидратации.

Библиогр. 5 назв., ил. 3, табл. 2.

УДК 521+541.182

*Мычко Д. И., Боборико Н. Е., Каркоцкий Г. Ф., Лычковский Ю. Н.* **Газочувствительные свойства структур на основе оксидов титана и галлия** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2009. С. 103—108.

Исследованы газочувствительные свойства полупроводниковых и термокаталитических сенсоров, изготовленных золь-гель методом на основе гидроксидов титана и галлия. Установлено, что оксидные структуры, формирующиеся при температурной обработке, проявляют повышенную чувствительность по отношению к водороду в смеси с метаном. Исследованы структурные особенности рассматриваемых оксидов, содержащих различные добавки.

Библиогр. 8 назв., рис. 6.

УДК 5414.11

*Новицкая М. В., Махнач Л. В., Паныков В. В.* **Фазообразование в системе Sr—Bi—Ni—O** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 108—114.

Исследованы фазовые соотношения в системе Sr—Bi—Ni—O. Твердофазным синтезом получены два тройных оксида:  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,1}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{6-8}$  и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$ , определены оптимальные условия их получения. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что фаза  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{1,1}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{6-8}$  является модулированной структурой, относится к кубической сингонии, параметр элементарной ячейки  $a = 8,33819(15) \text{ \AA}$ . Установлено, что структура соединения  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{NiO}_{4,79}$  является комбинацией двух структурных типов — NaCl и перовскита. Определено, что элементарная ячейка является тетрагональной объемно-центрированной с параметрами  $a = 5,0358(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,5120(4) \text{ \AA}$ .

Библиогр. 14 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 541.123.21:546.226

*Поляченко О. Г., Ашмянская Е. И., Войтенко С. И., Поляченко Л. Д.* **Особенности термической устойчивости гидратов сульфатов некоторых 3d-металлов(II)** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 115—120.

Представлены результаты исследования процессов термического разложения гидратов сульфатов двухвалентных металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) с использованием двух дериватографов — современного компьютеризированного прибора NETZSCH-STA 409 EP и более старого дериватографа Паулик-Паулик-Эрдей с электромеханической записью результатов. В первом приборе вещество находилось в открытом тигле из оксида алюминия, поэтому при измерениях давление

водяного пара было неопределенным вследствие быстрой диффузии паров во внешнюю среду. Во втором приборе использовали стеклянные ампулы специальной конструкции, в которых диффузия газа из ампулы и в ампулу была сильно ограничена. Тем самым была обеспечена возможность измерения температуры разложения гидрата при давлении водяного пара, равном атмосферному. Установлено, что как на воздухе, так и при давлении паров воды, равном 1 атм, моногидраты сульфатов обладают сравнительно высокой термической устойчивостью. Это позволяет синтезировать эти моногидраты с высокой степенью стехиометрии, и их можно использовать для приготовления точных аналитических стандартов.

Библиогр. 4 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 537.622

*Савицкая Т. А., Паньков В. В., Янушкевич К. И., Кимленко И. М., Семченко А. В., Гайшун В. Е., Федотова Ю. А.* **Магнитные свойства золь-гель матриц, содержащих соединения на основе Fe, Co и Ni // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6.** Минск, 2010. С. 120—125.

Синтезированы многокомпонентные золь-гель матрицы на основе оксидов Fe, Co и Ni. Методом рентгенофазового анализа установлено, что новые композиты содержат частицы ферритов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Результаты исследования поверхности нанокompозитов методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о равномерном распределении в матрице кремнезема наноразмерных частиц с диаметром  $\sim 20$  нм. Определены температуры Кюри, изменяющиеся в интервале 740—790 К в случае если дисперсная фаза представлена ферритом кобальта и 810—830 К — ферритом никеля. Показано, что удельная намагниченность достигает значений  $\sim 25 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  при температуре жидкого азота. Форма петель магнитного гистерезиса имеет вид, характерный для ферритов. Петли магнитного гистерезиса композитов при содержании солей в золе 40,5 % и 13,5 % и соотношении  $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$  свидетельствуют о небольших значениях остаточной удельной намагниченности и коэрцитивной силы, соответственно  $\sim 12 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ ,  $\sim 0,15$  Тесла и  $\sim 6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ ,  $\sim 0,15$  Тесла. Такие значения параметров петель магнитного гистерезиса приемлемы для использования синтезированных композитов в технических устройствах.

Библиогр. 5 назв., 5 ил.

УДК 541.451.124:543.53:541.128.3

*Фролова Е. В., Гайдук Т. З., Шевченко Г. П., Малашкевич Г. Е., Ступак А. П.* **Поликристаллическая наносистема  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  — синтез, структурные особенности и оптические свойства // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6.** Минск, 2010. С. 125—132.

Методом золь-гель синтеза из неорганических прекурсоров получены нанокompозитные образцы  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , исследованы их структурные особенности и проведена оценка их спектрально-люминесцентных свойств. Установлено, что в зависимости от pH среды, в которой проводится коллоидно-химический синтез, формируются образцы с различным фазовым составом и морфологией, что влияет на люминесцентные свойства получаемых образцов за счет формирования на межзеренных границах аморфных оксидных образований, способствующих дезактивации ловушечных центров.

Библиогр. 12 назв., ил. 4.

УДК 541.13

Чулкин П. В., Рагойша Г. А. **Импедансная спектроскопия на вращающемся дисковом электроде** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 132—140.

Гидродинамический подход и импедансная спектроскопия соединены в методе потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Объединение двух подходов дает возможность получать зависимости параметров фарадеевского импеданса (сопротивления переноса заряда и двух параметров импеданса диффузии) от величины потенциала. Зависимости, полученные на стеклоуглеродном ВДЭ в системе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , определяются скоростью вращения, что позволяет графически характеризовать пространственно ограниченную диффузию на шкале потенциала и рассчитывать коэффициенты диффузии и толщину диффузионного слоя.

Библиогр. назв. 14, ил. 4.

УДК 541.136

Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Коржик М. В. // **Получение высокоплотной сцинтилляционной керамики** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 140—146.

Изучено влияние оксида лютеция в качестве добавки на формирование сцинтилляционной керамики на основе порошков  $\text{LuAG} : \text{Ce}$ , сформированных с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу. Получены образцы высокоплотной керамики с плотностью близкой к теоретической с хорошо сформированной структурой граната. Увеличение количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  от 10 % до 30 % (вес.) способствует повышению интенсивности радиолюминесценции и смещению ее максимума в длинноволновую область.

Библиогр.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. **Термические превращения плоскоквдратных комплексов платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 149—155.

При нагревании *цис*-плоскоквдратных комплексов хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами до 120—200 °С в инертной атмосфере указанные комплексы претерпевают превращение, протекающее в две последовательные стадии — эндотермическую и экзотермическую. Экзотермическая стадия протекает без потери массы и на основании данных жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии ( $4000\text{—}50\text{ см}^{-1}$ ) и рентгенофазового анализа может быть отнесена к процессу *цис/транс*-изомеризации. Прямое превращение *цис*-плоскоквдратных комплексов платины с азотсодержащими гетероциклами в *транс*-изомеры представляет собой довольно редкое явление, описанное до сих пор лишь на примере нескольких комплексов пиразолов и нитроимидазолов.

Библиогр.

УДК 541.49 + 547.796.1

*Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Котиков Д. А., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В.* Синтез, состав и свойства комплексных соединений меди(II) с тетразольными производными дифенилметана и дифенилсульфона // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 155—164.

Исследована возможность синтеза комплексных соединений меди(II) с 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметаном ( $L^1$ ) и 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфоном ( $L^2$ ) в среде метилового и этилового спиртов, а также их смесей с ацетонитрилом (3/1). Установлено, что в зависимости от условий проведения синтеза, природы и соотношения исходных реагентов  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  и  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  взаимодействуют с  $L^1$  и  $L^2$ , образуя комплексы состава  $Cu(L^1)_nX_2$  ( $n = 1$ ,  $X = Cl, NO_3$ ;  $n = 2$ ,  $X = BF_4$ ) и  $Cu(L^2)_nX_2 \cdot m(H_2O)$  ( $n = 1$ ,  $X = Cl$ ,  $m = 0$ ;  $n = 3$ ,  $X = NO_3$ ,  $m = 0$ ;  $n = 2$ ,  $X = BF_4$ ,  $m = 2$ ). Полученные комплексы охарактеризованы методами элементного и термического анализа, а также ИК-спектроскопии (область 50—4000  $cm^{-1}$ ).

Библиогр. 21 назв., табл. 4.

УДК 541.6.678

*Глоба А. И., Крутько Э. Т.* Особенности синтеза и свойств тонких пленок на основе гетероциклических полимеров // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 164—170.

Цель работы — изучить возможность получения растворимых полиимидных пленкообразующих композиций химической имидизацией модифицированных ароматических ПАК. В качестве модифицирующего агента использована олигоамидокислота на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и диангирида 4,8-дифенил-1,5-диазо-бицикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты. Изучена совместимость полимера и модификатора, установлено оптимальное количество модифицирующей добавки, подобран состав водоотнимающей смеси и условия проведения химической имидизации модифицированной композиции. Методом ИК-спектроскопии показано, что степень имидизации модифицированного полимера достигает 92—93 %. Установлено, что такой полимер сохраняет растворимость в диметилформамиде.

Библиогр. 6 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 541.15; 541.14; 547.435; 547.952

*Лисовская А. Г., Шадыро О. И.* Новые механизмы радиационно-индуцированных превращений сфинголипидов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 171—175.

Данные, полученные по радиолizu 2-аминоглицерина и сфингозинфосфохолина, позволили сделать заключение, что образование молекулярных фрагментов происходит в результате фрагментации гидроксилсодержащих С- и N-центрированных радикалов через разрыв двух  $\beta$ -связей. Анализ конечных продуктов УФ-индуцированных превращений N-(2-гидроксипропил)гексанамида и сфингомиелина позволяет предложить новый механизм фотораспада сфинголипидов, который может быть описан комбинацией фрагментации по Норришу типа I и последующего распада N-центрированных радикалов липида с разрывом двух  $\beta$ -связей.

Библиогр. 11 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК [547.856.1+546.7]:628.543

*Волянский О. В., Цегельник О. А., Ковальчукова О. В., Дружинина Т. В., Страшнова С. Б., Кобраков К. И.* **Взаимодействие производных 4,9-диазапирена с растворами, содержащими катионы металлов и наноразмерные частицы их оксидов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 176—180.

Изучено взаимодействие производных 4,9-диазопирена с катионами меди(II) и железа(III), а также с наноразмерными частицами их оксидов. Показано, что процессы комплексообразования с наночастицами оксидов аналогичны комплексообразованию их катионов. Спектрофотометрическим титрованием определены составы и константы устойчивости комплексов в растворах. Модифицирование полиамидного волокна производными диазопирена обеспечивает высокие сорбционные свойства по отношению к катионам меди(II) и приводит к седиментации наноразмерных частиц оксида.

Библиогр. 6 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.49

*Ковальчук Т. В., Гресь А. Т., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Азарко И. И., Желдакова Р. А.* **Синтез и свойства комплексов Mn(II) с основаниями Манниха** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 180—184.

Изучен процесс комплексообразования ионов Mn(II) с основаниями Манниха и проведена оценка уровня антимикробной активности синтезированных в кристаллической форме комплексов. Методом потенциометрии определены константы устойчивости комплексов в 50 % водно-этанольном растворе. Установлен состав и определены физико-химические характеристики синтезированных комплексов, а также состав и геометрия их координационных узлов.

Библиогр. 7 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

*Павлечко Е. В., Кабо А. Г., Блохин А. В., Кабо Г. Я.* **Термохимическое подобие ионных жидкостей с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия и солей щелочных металлов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 184—188.

Энтальпия реакций синтеза иодида и бромида 1-бутил-3-метилимидазолия, их теплоемкость и параметры плавления определены на основании калориметрических измерений. Стандартная молярная энтальпия образования указанных веществ в кристаллическом и жидком состоянии была определена по этим результатам. На основании литературных сведений и результатов данной работы было предложено корреляционное уравнение для расчета  $\Delta_f H_m$  веществ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии.

Библиогр. 14 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 54 : 1

*Лесникович А. И.* **Химия как наука (памяти учителя)** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 191—196.

Рассмотрены причины снижения имиджа химии как науки. Основа такого снижения — отсутствие статуса научных категорий у важнейших понятий химии

и четких определений таких понятий. К научным категориям в химии отнесены: химическое вещество, химический элемент, валентность и химическая связь, как соответствующие философским категориям материя, качество, количество и явление. Даны определения химическим категориям и химии как науки. Отражено соответствие со взглядами В. В. Свиридова.

Библиогр. 10 назв.

УДК 372.854+373.3+37.025

*Ламанаускас В.* **Значение компонента химии в начальной школе: сравнительный анализ зарубежного опыта** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 196—203.

Знакомство с естественными науками в начальной школе не отвечает сегодняшним требованиям. Необходимо вернуть преподавание естественных наук в начальные школы. Главным акцентом процесса естественнонаучного образования в начальной школе должны стать исследования и эксперименты. Основной задачей естествознания в начальной школе является знакомство учащихся с окружающим миром, формирование целостной картины мира со всеми сложными взаимосвязями, чтобы далее, в основной школе, перейти к изучению отдельных предметов естественного цикла (напр., химии, физики, биологии). Компоненту химии в учебном содержании уделяется очень мало внимания. Особенно это проявляется в содержании учебников начальной школы. Существует проблема естественнонаучной компетенции учителей начальных классов. Часто проявляется низкий интерес к естествознанию в целом. Вариативность программ естественнонаучного образования в начальной школе — особенность современного этапа образования. Моделирование компонента химии в содержании образования начальной школы — острая проблема во многих странах мира. Одна из основных тенденций — реализация разных образовательных проектов в рамках внешкольной деятельности учащихся.

Библиогр. 17 назв., 1 табл., 3 ил.

УДК.372.854

*Борунова Е. Б.* **О взаимосвязи химии и иностранного языка на основе межпредметной интеграции** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 203—206.

Статья посвящена актуальной, но недостаточно исследованной проблеме организации учебной работы по химии с использованием взаимосвязи химии и иностранного языка. Рассмотрены некоторые теоретические аспекты интеграции химии и иностранного языка на уровне содержания, форм и методов обучения. Приведены методические рекомендации по проведению уроков химии с элементами иностранного языка по теме «Основные классы неорганических соединений» и по организации межпредметной проектной деятельности для учащихся 8-х и 9-х классов средней школы. Данные материалы будут особенно интересны и полезны для учителей химии, работающих в гимназиях и школах с углубленным изучением иностранного языка.

Библиогр. 9 назв.

УДК 372.854

*Крейле С. Я., Круминя А. А. Педагогические аспекты формирования химических понятий* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 207—213.

В основе успешного освоения учебного предмета лежит понимание основных вопросов и проблем соответствующей отрасли науки. Человек мыслит в понятиях, поэтому существенно важно уже в школе начинать формировать правильное и научно точное понимание конкретных понятий. В этом процессе значительное место занимает выбранная учителем система формирования усвоения понятий. Для успешного формирования единой системы понятий необходимо принять во внимание три педагогических аспекта: планирование, организацию и опробование. Проведено исследование с целью выяснить эффективность линейного и системного подхода при структурировании изучаемых тем и понятий. Результаты исследования показали, что использование системного подхода позволяет формировать единую систему понятий намного лучше, чем применение линейного подхода.

Библиогр. 10 назв., ил. 3, табл. 2.

УДК 378:54

*Билбокайте Р. Факторы, определяющие использование визуализации: оценка мнения экспертов — учителей химии* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 213—218.

Компьютеры и их возможности расширяют сознание учащихся, способы обучения, поэтому визуализация становится составной частью образовательного процесса. В данной статье анализируется мнение экспертов — учителей химии о факторах, стимулирующих использование наглядности. Определено, что визуализация содействует учебной мотивации школьников, а также активизирует когнитивные процессы: учащиеся лучше воспринимают информацию, легче представляют сложные понятия, быстрее запоминают и лучше концентрируют внимание. Учителя химии применяют компьютерную визуализацию и для более эффективной обратной связи, которая выражается как в ученической рефлексии, так и в обобщении учебного материала. На основании метакогнитивных процессов учителя могут понять, что вызывает трудности для школьников, и скорее могут помочь на уроке. Компьютерная визуализация помогает проводить уроки химии в безопасном режиме, поскольку отсутствуют опыты с материалами, опасными для жизни. Познание явлений становится более широким, что обуславливает углубленное и действенное образование.

Библиогр. 11 назв., 1 табл.

УДК 372.854+37.012.4

*Приеде Д. Я., Круминя А. А. Понимание учащимися учреждений разных типов среднего образования Латвии сущности химических процессов, происходящих в окружающей среде* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 218—225.

В школах Латвии, в отличие от школ многих других стран, где химия является частью разных естественнонаучных учебных предметов, учащиеся 8-х и 9-х классов изучают отдельный предмет *Химия*. После окончания основной школы учащиеся имеют возможность получить среднее образование в общей средней школе/гимназии или в профессиональной средней школе. Подход к изучению химии в этих школах отличается. Большинство учащихся профессиональных средних школ изучают предметы *Химия* и *Экология*, а учащиеся общих средних школ по-

стигают понимание природных процессов, интегрированное в содержание предмета *Химия*. В нашем исследовании участвуют выпускники средних школ различных типов обучения с целью выяснить их понимание химических процессов, происходящих в окружающей среде.

Библиогр. 9 назв., табл. 1.

УДК 54:378.147+(159.937—057.875)

*Халецкий В. А. Как воспринимают химию студенты-первокурсники инженерных, естественнонаучных и гуманитарных специальностей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 225—233.*

В статье представлены данные анонимного анкетирования 1567 студентов первого курса инженерных, естественнонаучных и гуманитарных специальностей, обучающихся в Брестском государственном техническом университете, Брестском государственном университете имени А. С. Пушкина и Гродненском государственном университете имени Янки Купалы. Показано, что большинство опрошенных студентов либо положительно, либо нейтрально относятся к химии как к науке и как к учебной дисциплине. Вместе с тем значительная часть студентов воспринимает химию как науку, мало связанную с реальной жизнью и их будущей профессией.

Библиогр. 3 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 37.041:378:37.018.43

*Михайлова Н. С. Самообразовательная деятельность студентов в химическом образовании // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 233—239.*

Проведение химического эксперимента предполагает предварительное выполнение студентами самостоятельной работы по поиску, анализу, отбору необходимой информации, однако не каждый студент-первокурсник готов к этому. Преодолению выявленных затруднений (неумение грамотно организовать свое время и работу; неумение эффективно работать с различными источниками информации и текстами; ориентация на внешние стимулы, отсутствие внутренних критериев оценки своей деятельности; неумение перестроить собственную деятельность при выявлении ее неэффективности) способствует становление самообразовательной деятельности, включающей потребностно-мотивационный, концептуальный, организационно-деятельностный, рефлексивный компоненты. В статье идет речь о необходимости создания в учебном процессе педагогических условий самообразовательной деятельности студента. Данные условия способствуют повышению эффективности самостоятельной работы, качеству подготовки специалиста.

Библиогр. 11 назв., табл. 2.

УДК 378.147:54:669

*Вострикова Н. М. Инновационные технологии в развитии химической компетентности будущих металлургов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С.239—243.*

Для эффективного развития химической компетентности студентов разработан учебно-методический комплекс, содержащий электронные учебники, компьютерные обучающие программы, тренажеры, виртуальные лабораторные работы, сис-



тему рейтинговой оценки учебных достижений студентов. В систему лекционно-семинарского обучения включены элементы индивидуальной и групповой работы студентов. Используется технология развития критического мышления через чтение и письмо, метод проектов, выполнение научно-исследовательских работ. Реализуются такие способы подачи материала, как создание проблемных ситуаций, различные виды визуализации, включая мультимедиа и демонстрационный эксперимент, лекции с заранее запланированными ошибками.

Библиогр. 3 назв.

УДК 378.14:014.13+015.62

*Горбунова Л. Г. Реализация курса аналитической химии в рамках модульно-рейтинговой технологии обучения // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 243—249.*

Реформирование системы химико-педагогического образования обусловило пересмотр технологий обучения и содержания курса аналитической химии. Основываясь на фундаментализации как на ведущей идее и используя системный, деятельностный, компетентностный, аксиологический, интегративно-модульный подходы, структурирование содержания учебной дисциплины проводили через принципы укрупнения дидактических единиц, минимизации содержания инвариантов, преемственности, внутри- и межпредметной интеграции, модульности. Выделено 3 модуля содержания. Рейтинговая система оценивания результатов учебной деятельности студентов построена на основе квалиметрического подхода, является кумулятивной и включает три компонента обязательный, дополнительный и поощрительный. Разработаны и апробированы методические рекомендации и контрольно-измерительные материалы по всем разделам модулей. Для интерпретации результатов используется современная теория тестирования.

Библиогр. 4 назв., табл. 4.

УДК 378.147:54

*Безрукова Н. П. Инновационные технологии в преподавании аналитической химии в педагогическом вузе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 249—255.*

Учитывая проблемы школьного химического образования и проблемы системы подготовки будущего учителя химии, разработана концепция, модель и методическая система информационно-деятельностного обучения химическим дисциплинам будущего учителя на примере аналитической химии. Методическая система основана на интеграции традиционного обучения и образовательных инновационных технологий. Разработаны механизмы интеграции. Необходимыми компонентами научно-методического обеспечения современного обучения аналитической химии являются профессиональная образовательная программа дисциплины с использованием инновационных технологий, методические пакеты для организации проектно-исследовательской деятельности студентов, система модульности как результат внедрения модульной технологии, комплекс цифровых образовательных ресурсов, включающий компьютерные лекции, программы для организации самостоятельной работы студентов, компьютерные тесты, образовательный веб-сайт.

Библиогр. 3 назв., 1 ил.

УДК 378.14

*Подольяк О. С., Голуб Н. М., Василевская Е. И.* **Элективные курсы при подготовке преподавателей химии и биологии в вузе** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 255—262.

Развитие современного общества предъявляет высокие требования к знаниям и компетенциям специалиста. Поэтому пристального внимания заслуживают вопросы профессионального образования учителей. Учебный план университетской подготовки будущих учителей представлен обязательными курсами, курсами по решению совета университета и элективными курсами. На примере учебного плана биологического факультета Брестского государственного университета рассматриваются некоторые подходы к отбору содержания и структуры элективных курсов. Этот отбор для будущих преподавателей химии и биологии должен осуществляться с учетом межпредметной интеграции и мнения студентов. Рассмотрены содержание и структура элективного курса «Химические элементы и их соединения в жизни живых организмов»

Библиогр. 5 назв., табл. 1.

УДК 54:1

*Янчук Е. И.* **Химия в поле философско-методологических исследований** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 262—268.

Анализируется специфика современного химического знания и факторы, обусловившие отсутствие ярко выраженного исследовательского интереса к химии со стороны философии и методологии науки. Рассматриваются обстоятельства возникновения нового направления в философии и методологии науки в конце XX в. — философии химии. Выявляется ряд проблем, стоящих перед новой исследовательской отраслью и требующих своего разрешения средствами философии и методологии науки: возможность редукции химии к физике, природа химических моделей и специфика средств визуализации химической информации, значение социальных ценностей в развитии современной химии.

Библиогр. 14 назв.

## ABSTRACTS

*Matulis Vitaly E., Palagin D. M., Mazheika A. S., Ivashkevich O. A. DFT study of interaction of nitric oxide with neutral and charged Ag<sub>8</sub> clusters // Sviridov Readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 9—16.*

Density functional theory has been used to study process of NO adsorption on neutral, anionic and cationic Ag<sub>8</sub> clusters. Two cluster types were investigated: structure I is the most stable cluster in gas phase and structure II has the geometry of the most stable cluster adsorbed on rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface. Nine initial Ag<sub>8</sub>-NO structures were suggested based on orbital shape analysis. Adsorption energies, N—O bond lengths and vibrational frequencies have been calculated for all structures. It has been shown that in case of NO interaction with the structure I the corresponding adsorption energies grow in the following row: E<sub>ads</sub> (cation) < E<sub>ads</sub> (neutral) < E<sub>ads</sub> (anion). However for structure II other dependences were found: E<sub>ads</sub> (anion) < E<sub>ads</sub> (cation) < E<sub>ads</sub> (neutral). The most pronounced N—O bond elongation and the least N—O vibration frequency are also observed for neutral Ag<sub>8</sub>—NO complex. Thus, in case of structure II (unlike the structure I) interaction with the neutral cluster is the most favorable for NO fragmentation.

*Selevich A. F., Lesnikovich A. I. Crystallization of thulium phosphates in the Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O system // Sviridov Readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 16—24.*

Using the thin-layer technique (TLT) phase equilibria in the open Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O system have been studied within the temperature range of 20—300 °C at the molar ratio P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 : 1. Conditions for obtaining six novel and one known thulium phosphates have been determined. Novel compounds have been isolated, identified and characterized by chemical analysis, XRD of powder samples and thin-layer chromatography. It was found that increasing temperature and/or decreasing water content cause a consecutive crystallization of thulium phosphates within the temperature range of 20—300 °C in the following order: TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (metastable), TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O, TmH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Tm<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O (n < 1), Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—C (metastable), and Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II. Preliminary XRD studies have been performed for powder samples of Tm(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—II (monoclinic, P2<sub>1</sub>/m, a = 10,886(1), b = 9,647(1), c = 6,948(1) Å; β = 91,69(1)°; Z = 4).

*Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Popova A. N. Iron—cobalt nanopowders // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 24—32.*

Synthesis of nanoparticles of mutual bicomponent systems of iron group metals at reduction reactions in water environments has been researched as a cycle of works with multifactorial planning conditions of synthesis (a variation of concentration, submission speed and mixing of reagents, pH, influence of magnetic fields) to define

the dependence of the product properties (such as the phase structure, state of particles surface, depressiveness, electric conductivity, magnetic susceptibility) on its preparation conditions. The properties of prepared iron-cobalt (Fe—Co) nanoscale powders have been investigated: the phase structure and disperse structure of samples — by small-angle X-ray powder scattering (SAXRS) and wide-angle X-ray powder diffraction (WAXRD) methods, a specific surface — by BAT's method, morphology and nanoparticles form — by electron microscopy, structure of impurity — by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) with co-applying of mass-spectrometry (MS) of influential products.

*Sviridova T. V., Sviridov D. V. Synthesis of oxide nano- and microphases and metal-matrix composites on their basis // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 33—37.*

Kinetics of electrochemical co-deposition of nickel with nano- and microphases of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and the effect of the embedment of the oxide particles on the wear-resistance properties of the resultant nanostructured coatings have been investigated. It has been shown that the embedment of  $\text{MoO}_3$  nanoparticles with  $\text{V}_2\text{O}_5$  shell permits the attainment of relatively high oxide loading due to the redox activity inherent to  $\text{V}_2\text{O}_5$  and imparts self-lubricating properties to the nickel deposit as the result of lamellar structure typical to  $\text{MoO}_3$ .

*Sviridov D. V., Shchukin D. V., Sviridova T. V. Sonochemical passivation of aluminum and aluminum alloys // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 37—40.*

The effect of highly-intense ( $57 \text{ W/cm}^2$ ) ultrasonic treatment of bare aluminum and aluminum-copper alloy on their corrosion behavior was investigated. It has been shown that sonication under cavitation conditions results in a drastic enhancement of corrosion resistance. The microprobe analysis has revealed that the ultrasonic treatment leads to the oxidation of the metallic surface, the latter process being accompanied with the activation of the galvanic pairs formed by copper-enriched inclusions in Al—Cu alloy that, in its turn, results in the enhancement of aluminum oxidation at the vicinity of the inclusions and their isolation.

*Musskaya O. N., Kulak A. I., Krutsko V. K., Lesnikovich L. A., Ulasevich S. A. Dehydration of hydroxyapatite and tricalciumphosphate gels to bioactive xerogels // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 41—48.*

Various methods of gels dehydration and their influence on the physical-chemical properties of hydroxyapatite (HA) and tricalciumphosphate (TCP) xerogels have been investigated. It was established that HA xerogel possesses the equivalent particle size of 0,1—2,3  $\mu\text{m}$ , specific surface area of 145—155  $\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume of 0,5—0,8  $\text{cm}^3/\text{g}$ , average pore size of 13—21 nm and 1,4—4,3 % of crystallization water. The TCP xerogel (monolithic conglomerate or powder) is characterized by a lower specific surface area 88—120  $\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume 0,3—0,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ , average pore size 13—23 nm and 2,5—3,3 % of crystallization water. With the use of X-ray phase analysis it was established that the drying of HA and TCP gels at 40—70 °C with dehydrating agents (ethanol, acetone) and by means of cryogenic treatment at 18 °C provides a preservation of their nanocrystalline structure, that causes their bioactivity in accordance with medical tests.

*Murashkevich A. N., Alisiyonok O. A., Lavitskaya A. S., Zharsky I. M.* **Influence of heat treatment on structurally-chemical properties of SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> composite materials** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 48—55.

Composite materials on the base of SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> have been prepared by methods of combined hydrolysis of initial components and the oriented overgrowth of nanoscale titania on silica microspheres. Silica microspheres were prepared from tetraethylorthosilicate and from a liquid silica glass solution in the presence of ammonium cations. Initial and heat treated samples have been characterised by X-ray diffraction, the adsorption gravimetry, the chemical and differential thermal analysis. It has been determined, that the composite heat treatment in the range of temperatures 20—1000 °C occurred by a sample weight loss up to 10—25 %, related to the removal of the developed hydrated and hydroxyl covering, by transformation of a structure with the specific surface reduction, by crystallization of a titan-containing component. The lability of structurally-chemical properties of the composite at heat treatment is determined, mainly, by the ratio of components and morphological features of the composite.

*Kurylo I. I., Chernik A. A., Zharsky I. M.* **The initial stage of anodic oxidation of ternary alloy Co—Cu—Sn** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 55—61.

Kinetics of the anodic Co—Cu—Sn alloy dissolution in sulfuric acid solutions has been studied with the use of the electrochemical research. It was found that at the initial stage of the process the selective dissolution of cobalt proceeds. When passing 23—25 Kl/sm<sup>2</sup> through the interphase boundary the uniform dissolution of the alloy is observed. With an increase in the degree of the surface development and a decrease in the anode potential the process of pseudoselective dissolution is observed. Mechanisms of the initial stage of the anodic dissolution of Co—Cu—Sn alloy in sulfuric acid solutions have been proposed.

*Branitsky G. A., Azarova T. A., Sokolov V. G., Belyasova N. A., Antonovskaya L. I., Kamenskaya T. N., Azarov S .M., Makatun V. N., Tarasevich V. A.* **Antimicrobial features of ceramics with the silver-containing film structures** // Sviridov Readings: Iss. 6. Minsk, 2010. P. 61—69.

Silver-containing film structures with tin oxyhalogenides have been produced on the surface of the ceramics by means of its sequential treatment in solutions of tin, iodine, and silver compounds. Relationship between the composition of films on the ceramic surface, their structure and conditions of biocide features appearance with respect to test-cultures of different microorganisms have been studied. Silver in its usual metallic form was established to be of low biocide activity, in contrast to the samples with the film structures containing small amount of silver. Silver ions execute the function of biological active agent for the antimicrobial protection of ceramics. These ions are strong oxidisers for many organic compounds, and their sources are silver in a highly-dispersed and easily oxidizing form and hardly soluble silver compounds stabilized by film oxyhalogenides.

*Poloyko D. D., Bashkirov L. A., Trukhanov S. V., Lobanovski L. C.* **Crystal structure and magnetic properties of high coercitive ferrites  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$**  // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 70–76.

Crystalline structure of  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  and  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_x\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) ferrites has been investigated. It has been shown that samples at  $0 \leq x \leq 0.3$  were of single-phase and had a crystal structure of magnetoplumbite type, but at  $0.4 \leq x \leq 0.5$  they contain also  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . The dependence of lattice parameters  $a$ ,  $c$  from composition at room temperate has been defined. Hysteresis curve is obtained at the magnetic field to 14 T for temperatures of 6 and 300 K. The dependence of saturation magnetization, coercive force from composition has been defined. It is found, that ferrites  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_x\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_x\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  with  $0.1 \leq x \leq 0.2$  are prospective in production of magnetic materials with the improved characteristics.

*Ivanou D. K., Ivanova Yu. A., Streltsov E. A.* **Electrochemical deposition of tellurium and lead into nanoporous anodic alumina on titanium** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 76–82.

The peculiarities of barrierless nanoporous anodic alumina template formation on Ti surface was studied. Electrodeposition of Te into anodic alumina occurs with overvoltage and is characterized by diffusion limited growth. Processes of Pd adatoms deposition on Te particles distributed in nanoporous template were studied.

*Rabchynski S. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* **Cadmium cathodic deposition on polycrystalline  $p\text{-Se}$ : comparison of dark and photoelectrochemical processes** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 83–91.

Cathodic deposition of cadmium on polycrystalline  $p\text{-Se}$  proceeds at low overpotential few tens of millivolt below  $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ . Cadmium atomic layer  $\text{Cd}_{ad}$  is cathodically deposited only on the illuminated electrode at 700 mV above  $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ . The surface limited cathodic reaction decays fast at a constant potential. CdSe nanoparticles are deposited on Se surface simultaneously with  $\text{Cd}_{ad}$  photoelectrochemical formation. Potential ranges of Cd,  $\text{Cd}_{ad}$  and CdSe anodic oxidation on selenium have been determined by analysis of cyclic voltammograms and potentiodynamic electrochemical impedance spectra.

*Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F.* **Modulated crystal structure of molybdenum(III) polyphosphate** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 91–97.

X-ray powder diffraction data were used for investigation of the crystal structure of  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  of C-type. Diffraction data were interpreted in (3+1)-dimensional superspace using the Rietveld refinement. It was found that  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  has incommensurately modulated crystal structure at room temperature, with positional modulation along the  $b$  axis. The compound crystallizes in the superspace group  $Xc(0\beta 0)0$ ,  $\beta = 0.34742(15)$ . Powder diffraction was shown to be a convenient tool for investigation of modulated crystal structures of trivalent metal polyphosphates.

*Malashonok I. Y. Infrared spectroscopy of inorganic crystalline hydrates // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 97—102.*

The infrared spectra of crystalline hydrates of ring, chain phosphates and sulfates were investigated. The analysis of the infrared spectroscopy data evidences that the H<sub>2</sub>O vibrations are sensitive to the size and the electronic configuration of the M<sup>n+</sup> ions and depend on the dissociation constants of the base. The nature of anions influences the H<sub>2</sub>O vibrations and their H-bonds. The observed shift of the O—H stretching vibrations of the water molecule in the order sulfates < ring phosphates < chain phosphates has been discussed with respect to the influence of both the character and the strength of anion↔H<sub>2</sub>O interactions. The mechanism of dehydration depends on the H<sub>2</sub>O bonding.

*Mychko D. I., Boboriko N. E., Karkotsky G. F., Lychkovsky Y. N. Gas-sensing properties of the structures on the base of titanium and gallium oxides // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2009. P. 103—108.*

Gas-sensitive properties of semiconductor and thermocatalytic sensors fabricated by sol-gel technology using titanium and gallium hydroxides were investigated. It was established that the oxide structures formed by the heat treatment demonstrate heightened hydrogen sensitivity as well as heightened carbon monoxide sensitivity in the mixture with methane. Structural peculiarities of the concerned oxides containing diverse additives have been researched.

*Novitskaya M. V., Makhnach L. V., Pankov V. V. Phase formation in Sr—Bi—Ni—O system // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 108—114.*

Phase relationships in Sr—Bi—Ni—O system have been investigated. Sr<sub>3</sub>Bi<sub>1.1</sub>Ni<sub>0.7</sub>O<sub>6-δ</sub> and Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ni<sub>0.79</sub>O<sub>4.79</sub> were synthesized by solid-phase synthesis. The optimal conditions of their synthesis were defined. Using X-ray structural analysis it was determined that Sr<sub>3</sub>Bi<sub>1.1</sub>Ni<sub>0.7</sub>O<sub>6-δ</sub> had a modulated structure, belonged to cubic crystal system ( $a = 8.33819(15) \text{ \AA}$ ). It was found, that the crystal structure of Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ni<sub>0.79</sub>O<sub>4.79</sub> consisted of two structural types: NaCl-like type and a perovskite-like layer. The body-centered tetragonal unit cell of Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>Ni<sub>0.79</sub>O<sub>4.79</sub> was defined ( $a = 5.0358(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.5120(4) \text{ \AA}$ ).

*Polyachenok O. G., Ashmyanskaya E. I., Voitenko S. I., Polyachenok L. D. 3d-metal(II) sulphate hydrates thermal stability features // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 115—120.*

Thermal stability of some divalent metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) sulphate hydrates was investigated using two different types of a derivatograph — a modern apparatus NETZSCH-STA 409 EP and a classic apparatus of Paulik—Paulik—Erdey. In the latter case a specially designed ampoule was used, allowing the dehydration temperature determination at the water vapour pressure equal to 1 atm and in conditions, not strongly different from equilibrium. It is shown that the highest hydrates of these sulphates are thermally rather unstable in contrast to the lowest hydrates (monohydrates), the latter decomposing at much higher temperatures. Such behavior of these complexes demonstrates different coordination of water molecules in these hydrates. It is supposed that these monohydrates, being synthesized in stoichiometric composition, could be used as analytical standards.

*Savitskaya T. A., Pankov V. V., Yanushkevich K. I., Kimlenka I. M., Semchenko A. V., Gaishun V. E., Fedotova Yu. A.* **Magnetic properties of sol-gel matrices doped with Fe, Ni, Co compounds.** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 120—125.

Sols based on tetraethoxysilane (TEOS) modified by Fe, Ni, Co salts and pyrogenic silica have been synthesized. The magnetic properties and structure of sol-gel matrices have been investigated. The impact of modifying additives and synthesis conditions on the materials composition has been studied. X-ray structure analysis, scanning and transmission electron microscopy have been used for the description of the synthesized materials. Curie temperatures, saturation magnetization, coercivity, specific magnetization have been estimated, magnetic-hysteresis loops are investigated by static ponderomotive and vibration methods. The findings allow to rate the synthesized materials as soft magnetic. They can be used for creation of information recording medium and in high-frequency facilities.

*Frolova E. V., Gaiduk T. Z., Shevchenko G. P., Malashkevich G. E., Stupak A. P.* **Polycrystalline nanosystem SrTiO<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> — synthesis, structural peculiarities and optical properties** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 125—132.

Nano-composite SrTiO<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> samples were prepared by inorganic sol-gel synthesis. Structural peculiarities and luminescent properties of the samples obtained were investigated. It was found that systems with different phase composition and morphology were formed in dependence on pH of the colloidal synthesis media. The latter caused amorphous oxides species formation on the grain boundary that led to the deactivation of trap centers.

*Chulkin P. V., Ragoisha G. A.* **Impedance spectroscopy on rotating disk electrode** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 132—140.

Hydrodynamic approach and impedance spectroscopy have been combined in potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy on rotating disk electrode. The combined application of the two techniques gives dependences of Faradaic impedance parameters (charge transfer resistance and two parameters of diffusion impedance) on potential. The dependences show characteristic variation with rotation rate on glassy carbon in [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> system and this allows graphical characterization of the spatially restricted diffusion on potential scale and calculation of diffusion coefficients and diffusion layer thickness.

*Shevchenko G. P., Tret'jak E. V., Korzhik M. V.* // **Obtaining high-density scintillation ceramic** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 140—146.

The effect of lutetium oxide as an additive on the formation of LuAG : Ce scintillation ceramic formed with the use of colloid-chemical approach to synthesis was studied. There were obtained samples of high-density ceramics with near theoretical density value and well-formed garnet structure. Increase in the Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content from 10 to 30 wt. % results in the enhancement of radioluminescence intensity and its peak displacement to a long-wave region.



*Serebryanskaya T. V., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A.* **Thermal transformations of square-planar platinum(II) complexes with N-substituted tetrazoles and 5-aminotetrazoles** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 149—155.

Tetrazole containing square-planar platinum(II) complexes  $PtL_2Cl_2$  ( $L = 1\text{-methyl-}, 1\text{-phenyl-}, 2\text{-tert-butyl-5-aminotetrazole}$  and  $1\text{-(2-hydroxyethyl)tetrazole}$ ) were found to subject transformations in two consecutive steps, endothermal and exothermal, on heating within the range  $120\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  under the nitrogen flow. The exothermal step proceeds without any loss of weight and it was assigned to the process of *cis/trans* isomerisation according to the data of liquid chromatography, IR-spectroscopy ( $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ ) and X-ray diffraction analysis. Direct transformation of *cis*-square-planar complexes to *trans*-isomers is a rather uncommon phenomenon among platinum(II) complexes with N-containing heterocycles as up to date it has been reported only for some pyrazoles and nitroimidazoles complexes.

*Degtyarik M. M., Mosalkova A. P., Kotsikau D. A., Gaponik P. N., Grigoriev Yu. V.* **Complex compounds of copper(II) with tetrazolyl derivatives of diphenylmethane and diphenylsulfon** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P.155—164.

Synthesis of copper(II) complexes with 4,4 -di(tetrazol-1-yl)diphenylmethan ( $L^1$ ) and 4,4'-di(tetrazol-1-yl)diphenylsulfone ( $L^2$ ) by interaction of free ligand and salts in ethyl alcohol or in its mixture with acetonitrile (3/1) has been investigated. Depending on reaction conditions, the nature and the ratio of reagents  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  and  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  were found to react with  $L^1$  and  $L^2$  with the formation of complexes  $Cu(L^1)_nX_2$  ( $n = 1, X = Cl, NO_3; n = 1.5, 2, X = BF_4$ ) and  $Cu(L^2)_nX_2$  ( $n = 1, X = Cl; n = 3, X = NO_3; n = 2, X = BF_4$ ). The complexes obtained have been characterized by elemental analysis, thermal analysis and IR-spectroscopy (region  $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ).

*Hloba N. I., Krutko E. T.* **Features of synthesis and properties of thin films on the basis of heterocyclic polymers** // Sviridov Readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 164—170.

The purpose of the work was to study the possibility to synthesize soluble film-forming polyimide compositions by chemical imidization of modified aromatic PAA. Oligoamidoacid on the basis of 4,4'-diaminodiphenyloxide and 4,8-diphenil-1,5-diazobicyclo- $[3,3,0]\text{-octane-2,3,6,7-tetracarboxylic acid dianhydride}$  has been used as the modifying agent. Compatibility of the polymer and the modifier has been investigated, the optimum quantity of the modifying additive was established, the structure of dehydrating mixes and conditions of carrying out chemical imidization of the modified composition has been defined. It was shown by IR-spectroscopy that the degree of imidization of the modified polymer reaches 92—93 %. It was established that this polymer kept solubility in dimethylformamide.

*Lisovskaya A. G., Shadyro O. I.* **New mechanisms of radiation-induced sphingolipid transformations** // Sviridov readings. Iss . 6. Minsk, 2010. P. 171—175.

The data obtained from 2-aminoglycerin and sphingosine phosphorylcholine  $\gamma$ -radiolysis, allowed to make a conclusion that the formation of molecular fragments occurs due

to the fragmentation of C- and N-centered radicals carrying the hydroxyl group via the breakup of two  $\beta$ -bonds. Analysis of the final products UV-induced transformations of N-(2-hydroxypropyl)hexanamide and sphingomyelin allows to offer a new mechanism of photodisintegration of sphingolipids, that can be described by the combination of Norrish type I fragmentation and following two  $\beta$ -bonds rupture in the formed N-centered radicals of lipids.

*Volyansky O. V., Cegelnik O. A., Kovalchukova O. V., Druzhinina T. V., Strashnova S. B., Kobrakov K. I.* **Interaction of 4,9-diazapyrene derivatives with solutions containing nanoparticles of metals and metallic oxides** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 176—180.

Interaction of some derivatives of 4,9-diazapyrenes with nano-sized particles of Ag, CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ethanol-aqueous solutions was studied by UV-VIS spectroscopy. It was shown that the changes in electronic spectra of organic molecules after addition of solution containing nano-sized metallic particles is analogous to those observed while titration of HL<sup>1</sup> — HL<sup>3</sup> by solutions of salts of corresponding metals. Thus, derivatives of 4,9-diazapyrenes may be used for purification of water from metallic nano-particles.

*Koval'chuk T. V., Gres' A. T., Loginova N. V., Polozov G. I., Osipovich N. P., Chernyavskaya A. A., Azarko I. I., Zheldakova R. A.* **Synthesis and characterization of Mn(II) complexes with Mannich bases** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 180—184.

The complexation of Mannich bases with Mn(II) ions and the level of antimicrobial activity of the complexes separated in crystalline form was studied. The stability constants of the metal complexes in 50 % ethanol-water solution were determined by potentiometric titration method. The composition and physico-chemical characteristics of the complexes, as well as the composition and structure of coordination cores were determined.

*Paulechka Y. U., Kabo A. G., Blokhin A. V., Kabo G. J.* **Thermochemical similarity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and salts of alkaline metals** // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P. 184—188.

The enthalpy of the 1-butyl-3-methylimidazolium iodide and bromide synthesis, their heat capacity and parameters of fusion were determined from calorimetric measurements. The standard molar enthalpy of formation for these compounds in the crystal and liquid states were determined from these results. With the use of the literature data and the results obtained in this work, a simple equation for calculation of  $\Delta_f H$  for 1-butyl-3-methylimidazolium compounds in the crystalline and liquid states was proposed.

*Lesnikovich A. I.* **Chemistry as a science (in memoriam to the teacher)** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 191—196.

The reasons of the diminution in the image of chemistry as a science have been considered. The base of this decrement is the absence of the scientific category status

for the main chemistry concepts and of well-defined definitions for these concepts. It is suggested to refer such scientific categories in chemistry as chemical substance, chemical element, valency and chemical bond to philosophical categories of material, quality, quantity and phenomenon. The definitions for chemical categories and for chemistry as a science have been formulated. The conformity with the opinion of V. V. Sviridov has been reflected.

*Lamanauskas V. The importance of chemistry component in primary school: a comparative analysis of foreign experience // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 196—203.*

Chemistry is the most important component in modern science education. The weak interest of the youth to natural sciences, and especially — to chemistry, is one of the most acute problems of the present education. During the period of primary education pupils do not obtain the basic initial knowledge of chemistry and research skills. On the other hand, teachers of primary classes are not prepared at a sufficient level in sphere of modern natural science education. It is necessary to strengthen chemistry component in primary school and to analyze all possible chemistry teaching approaches for primary school students. Chemistry component in the content of primary education is especially important for developing the competence of children's knowledge. It is understandable that at the primary school level integrated chemistry knowledge can be only propaedeutic. Realizing chemistry component it is very important to organize effective teaching (learning) process and ensure suitable educational environment. Two issues are at the center of the debate: theoretical elaboration and empirical verification of prepared model of chemistry component. Foreign experience in this case is very important and useful.

*Borunova E. B. Connection of chemistry and foreign language based on the interdisciplinary integration // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 203—206.*

The paper deals with the widely advocated yet largely unexplored idea of interdisciplinary connections between the subjects of Chemistry and Foreign Language at the secondary school. The study involves theoretical aspects of the problem as well as recommendations on organizing of integrated lessons on Chemistry and English in the 8<sup>th</sup> grade classes using the content of the unit "Classes of Inorganic Compounds". Several interdisciplinary students' projects are discussed. The materials presented are expected to be useful for teaching Chemistry at gymnasiums and schools focusing on the Foreign Language studies.

*Kreile S. J., Krumina A. A. Pedagogical aspects of the formation of chemical concepts // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 207—213.*

The comprehension of the basic items and problems of the concrete science sector are based on the successful acquiring of the learning subject. It is important to start forming comprehension of concrete concepts already in school. In this process the system of acquirement of concepts selected by teacher plays an important role. To develop the united system of concepts there should be regarded three pedagogical aspects: planning, organization and evaluation. The study was carried out with the aim to find out which approach — linear and systemic is recommended for structuring the

learning themes. Results of the study revealed that for the structuring of learning themes it is recommended to use systemic approach.

***Bilbokaite R. Stimulating factors of visualization usage: the evaluation of chemistry teachers opinion***// Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 213—218.

Visualization as an essential teaching/learning tool has become of great importance nowadays because the technological progress is raising high requirements for education. External visualization (pictorial representation in a visible form) of objects is the transformation of images from 2D to 3D using various types of moving representations. There was organized a research to find out the stimulating assumptions that influence teachers to use computer based visualization at chemistry lessons. The research results enclose that computer based visualization stimulates motivation of students and of teachers too, because they want to motivate the learners in the education process. Secondly, computer based visualization stimulates cognitive processes. This means that visualization fosters deeper perception, imagination; students easily are able to remember and to concentrate their thinking and attention. Teachers also noticed that using computer based visualization in the classrooms they obtained a feedback. This stimulating assumption is realized as deeper students' reflections, generalizing abilities and activity at the lessons. The last thing that stimulates chemistry teachers to use computer based visualization is the elimination the factor of danger which leads to safe conditions in the classroom.

***Priede D. J., Krumina A. A. Students' comprehension about environmental chemical processes in secondary education institutions of different type in Latvia*** // Sviridov Readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 218—225.

In schools of Latvia, chemistry is taught in 8 and 9 grades, in contrast to many other countries, where chemistry is a part of different science subjects. Graduates of primary schools to continue their studies in general or professional secondary schools. The way of teaching/learning of chemistry is different. Majority of professional secondary school students study separate subjects *Chemistry* and *Environmental Science*; while students of general secondary schools acquire knowledge about environmental processes integrated in the content of the chemistry subject. In our research, graduates of different schools have been enclosed in order to evaluate their understanding about environmental chemical processes.

***Khaletski V. A. How first-year students of engineering science, natural science specialities and the humanities perceive chemistry*** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 225—233.

Results of anonymous questionnaire carried out in Brest State Technical University, Pushkin Brest State University and Yanka Kupala Grodno State University were shown in the article. 1567 first-year students of different specialities (engineering science, natural science and the humanities) took part in the questioning. Most students show good or neutral attitude to chemistry as a science and as a school subject. At the same time many of them do not realize that chemistry is an important science for their future professional activity and for every-day life.

---

*Michailova N. Self-education of students in a chemical training // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 233—239.*

Chemical experimental work assumes that a student performs the independent work search, analysis, selection of necessary information, but not every first-year student is ready for this. Overcoming these difficulties (inability to competently organize somebody's time and work, inability to work effectively with a variety of sources and texts; orientation to external stimulus, absence of internal performance criteria, the inability to restructure their own activities when determining its ineffectiveness) promotes the formation of self-education activities, including the requirement of demand-and-motivation, conceptual, organizational-and-activity-based, reflexive components. The need to create pedagogical conditions for self-education of the student is discussed in the article. These conditions contribute to the efficiency of the independent work, training quality.

*Vostrikova N. M. Innovative technologies in development of chemical competences of the future metallurgists // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 239—243.*

The methodical complex for the “Inorganic chemistry” course has been made for the effective development of chemical competences of the engineer of metallurgical production. This complex consist of electronic textbooks, computer training programs, virtual laboratory works, the system of a rating estimation of students educational achievements. Training elements are included into the lecture-seminar system for student's individual and group work. The technology of critical thinking, the method of projects and performance of research works are developed. Creation of problem situations, various kinds of visualization, demonstration experiment, lectures with in advance planned errors are used.

*Gorbunova L. G. Realization of the analytical chemistry course within the modular-rating technology // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 243—249.*

Reforming of the chemical-pedagogical education has conditioned the revision of training technologies and the contents of the analytical chemistry course. We have constructed the contents of the analytical chemistry course basing on fundamentalization as the leading idea, and using such methodological approaches as those of system, activity, competency, aksiology and integrative-modular. We used principles of enlarging didactic units, integration, minimization of the contents invariants, in- and inter-subject integration and modularity. All the contents of the analytical chemistry we have subdivided into 3 modules. The rating system of the estimation of the students' educational achievements has been constructed on the basis of the qualimetric approach, it is cumulative and includes three components — obligatory, additional and incentive. Methodical recommendations and control-measuring materials on all the sections of the modules are developed and approved in practice. The modern theory of testing is used for interpreting results.

---

*Bezrukova N. P.* **Innovative technologies in teaching of analytical chemistry at pedagogical university** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 249—255.

Taking into account the problems of school chemical education and the problems in a system of teachers' training the concept, model and methodical system of information and activity training of the future teachers to chemical discipline on an example of analytical chemistry have been developed. The methodical system is based on integration of traditional training and educational innovative technologies. Integration schemes are developed and approved. Necessary components of scientifically-methodical maintenance of modern training of analytical chemistry are: professional educational program of discipline with the use of innovative technologies, methodical packages for the organization of design-research activity of students, modular system as the result of the modular technology introduction, the complex of digital educational resources including computer lectures, programs for the organization of independent work of students, computer tests, an educational web-site.

*Podolyak O. S., Golub N. M., Vasilevskaya E. I.* **Elective courses in content of chemistry and biology teacher training** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 255—262.

The modern life style in a highly scientific and technologically developed society demands a lot of knowledge and different skills. For this reason the professional education of a teacher is a very important problem. The university curriculum for future teacher consists of nationally mandated, university mandated and elective component. Some approaches to selection of the structure and content of elective courses have been analyzed for the curriculum of biological faculty at the Brest State University. For future chemistry and biology teachers this selection has to take into account the interdisciplinary correlation and student's opinions. The content and structure of elective course "Chemical elements and compounds in the life of living organisms" are considered.

*Yanchuk E. I.* **Chemistry in the field of philosophical and methodological research** // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P. 262—268.

The specific character of modern chemical knowledge and the factors responsible for the lack of clearly defined research interest to chemistry from the side of philosophy and methodology of science are discussed. We consider the circumstances of appearance of a new direction in philosophy and methodology of science in the late 20 th century that is the philosophy of chemistry. It reveals a number of challenges facing the industry and new research to be solved by means of philosophy and methodology of science: the possibility of reduction of chemistry to physics, the nature of chemical models and the specific visualization of chemical information, the importance of social values in the development of modern chemistry.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	5
<b>I. ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ</b>	
<i>Матулис Виталий Э., Палагин Д. М., Можейко А. С., Ивашкевич О. А.</i> Теоретическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag <sub>3</sub> .....	9
<i>Селевич А. Ф., Лесникович А. И.</i> Кристаллизация фосфатов тулия в системе Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —H <sub>2</sub> O .....	16
<i>Захаров Ю. А., Пугачёв В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н.</i> Наноразмерные порошки системы железо — кобальт .....	24
<i>Свиридова Т. В., Свиридов Д. В.</i> Синтез оксидных нано- и микрофаз и металл-матричных композитов на их основе .....	33
<i>Свиридов Д. В., Щукин Д. Г., Свиридова Т. В.</i> Сонохимическая пассивация алюминия и алюминиевых сплавов .....	37
<i>Мусская О. Н., Кулак А. И., Крутько В. К., Лесникович Л. А., Уласевич С. А.</i> Дегидратация гелей гидроксипатита и трикальцийфосфата до биоактивных ксерогелей .....	41
<i>Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М.</i> Влияние термообработки на структурно-химические свойства композитов SiO <sub>2</sub> —TiO <sub>2</sub> .....	48
<i>Курило И. И., Черник А. А., Жарский И. М.</i> Начальная стадия анодного окисления тройного сплава Co—Cu—Sn .....	55
<i>Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г., Белясова Н. Б., Антоновская Л. И., Каменская Т. Н., Азаров С. М., Макатун В. Н., Тарасевич В. А.</i> Антимикробные свойства керамики с пленочными серебросодержащими структурами.....	61
<i>Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С.</i> Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов (Sr <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,15</sub> ) <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>19</sub> , (Sr <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,15</sub> ) <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Fe <sub>12-x</sub> Zn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> .....	70
<i>Иванов Д. К., Иванова Ю. А., Стрельцов Е. А.</i> Электрохимическое осаждение теллура и свинца в нанопоры анодных пленок оксида алюминия на поверхности титана .....	76
<i>Рабчинский С. М., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А.</i> Катодное осаждение кадмия на поверхность поликристаллического p-Se: сопоставление темнового и фотоэлектрохимического процессов .....	83

<i>Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Селевич А. Ф.</i> Модулированная кристаллическая структура полифосфата молибдена(III).....	91
<i>Малашонок И. Е.</i> Инфракрасная спектроскопия неорганических кристаллогидратов.....	97
<i>Мычко Д. И., Боборико Н. Е., Каркоцкий Г. Ф., Лычковский Ю. Н.</i> Газочувствительные свойства структур на основе оксидов титана и галлия....	103
<i>Новицкая М. В., Махнач Л. В., Паньков В. В.</i> Фазообразование в системе Sr—Bi—Ni—O .....	108
<i>Поляченко О. Г., Ашмянская Е. И., Войтенко С. И., Поляченко Л. Д.</i> Особенности термической устойчивости гидратов сульфатов некоторых 3d-металлов(II).....	115
<i>Савицкая Т. А., Паньков В. В., Янушкевич К. И., Кимленко И. М., Семченко А. В., Гайшун В. Е., Федотова Ю. А.</i> Магнитные свойства золь-гель матриц, содержащих соединения на основе Fe, Ni, Co .....	120
<i>Фролова Е. В., Гайдук Т. З., Шевченко Г. П., Малашкевич Г. Е., Ступак А. П.</i> Поликристаллическая наносистема SrTiO <sub>3</sub> : Pr <sup>3+</sup> — синтез, структурные особенности и оптические свойства.....	125
<i>Чулкин П. В., Рагойша Г. А.</i> Импедансная спектроскопия на вращающемся дисковом электроде .....	132
<i>Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Коржик М. В.</i> Получение высокоплотной скнтилляционной керамики.....	140

## II. ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<i>Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.</i> Термические превращения плоскокватратных комплексов платины(II) с N-замещенными тетразолами и 5-аминотетразолами .....	149
<i>Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Котиков Д. А., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В.</i> Синтез, состав и свойства комплексных соединений меди(II) с тетразольными производными дифенилметана и дифенилсульфона .....	155
<i>Глоба А. И., Крутько Э. Т.</i> Особенности синтеза и свойств тонких пленок на основе гетероциклических полимеров.....	164
<i>Лисовская А. Г., Шадыро О. И.</i> Новые механизмы радиационно-индуцированных превращений сфинголипидов .....	171
<i>Волянский О. В., Цегельник О. А., Ковальчукова О. В., Дружинина Т. В., Страшнова С. Б., Кобраков К. И.</i> Взаимодействие производных 4,9-диазапирена с растворами, содержащими катионы металлов и наноразмерные частицы их оксидов.....	176
<i>Ковальчук Т. В., Гресь А. Т., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Азарко И. И., Желдакова Р. А.</i> Синтез и свойства комплексов Mn(II) с основаниями Манниха .....	180



<i>Павлечко Е. В., Кабо А. Г., Блохин А. В., Кабо Г. Я.</i> Термохимическое подобие ионных жидкостей с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия и солей щелочных металлов .....	184
---	-----

### III. ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

<i>Лесникович А. И.</i> Химия как наука (памяти учителя).....	191
<i>Ламанаускас В.</i> Значение компонента химии в начальной школе: сравнительный анализ зарубежного опыта .....	196
<i>Борунова Е. Б.</i> О взаимосвязи химии и иностранного языка на основе межпредметной интеграции .....	203
<i>Крейле С. Я., Круминя А. А.</i> Педагогические аспекты формирования химических понятий.....	207
<i>Билбокайте Р.</i> Факторы, определяющие использование визуализации: оценка мнения экспертов — учителей химии .....	213
<i>Приеде Д. Я., Круминя А. А.</i> Понимание учащимися учреждений разных типов среднего образования Латвии сущности химических процессов, происходящих в окружающей среде .....	218
<i>Халецкий В. А.</i> Как воспринимают химию студенты-первокурсники инженерных, естественнонаучных и гуманитарных специальностей .....	225
<i>Михайлова Н. С.</i> Самообразовательная деятельность студентов в химическом образовании .....	233
<i>Вострикова Н. М.</i> Инновационные технологии в развитии химической компетентности будущих металлургов .....	239
<i>Горбунова Л. Г.</i> Реализация курса аналитической химии в рамках модульно-рейтинговой технологии обучения.....	243
<i>Безрукова Н. П.</i> Инновационные технологии в преподавании аналитической химии в педагогическом вузе.....	249
<i>Подольяк О. С., Голуб Н. М., Василевская Е. И.</i> Элективные курсы при подготовке преподавателей химии и биологии в вузе .....	255
<i>Янчук Е. И.</i> Химия в поле философско-методологических исследований.....	262
Рефераты .....	269
Abstracts .....	284

Научное издание

**СВИРИДОВСКИЕ  
ЧТЕНИЯ**

**Сборник статей**

**Выпуск 6**

В авторской редакции

Технический редактор *Г. М. Романчук*  
Корректор *Н. П. Ракицкая*  
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Ответственный за выпуск *А. Г. Купцова*

---

Подписано в печать 26.10.2010. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 24,19 + 0,16 вкл.  
Уч.-изд. л. 18,65 + 0,11 вкл. Тираж 150 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.  
ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.  
Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

**Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 6 / редкол. : О. А. Ивашкевич С24 (пред.), Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2010. — 298 с. : ил.**

**ISBN 978-985-518-428-8.**

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

**УДК 54(082)  
ББК 24я43**