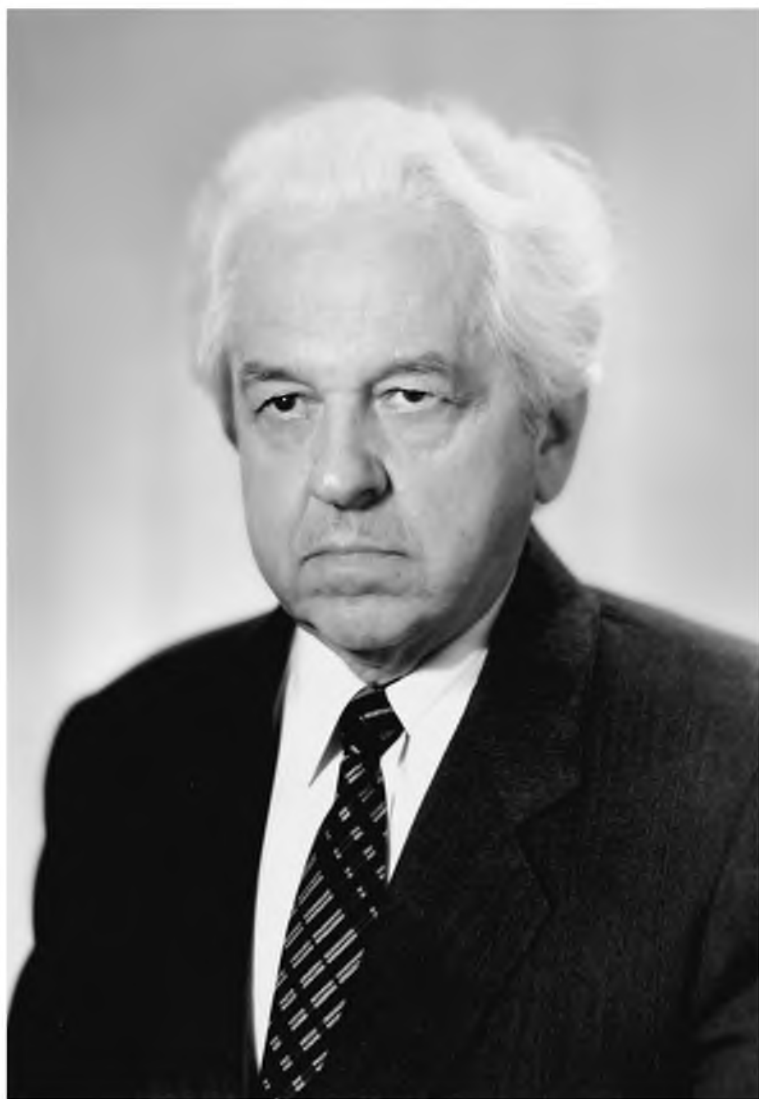


СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ





В. В. Свиридов
(1931—2002)

«Можно выделить четыре основных направления деятельности академика В. В. Свиридова: ученый, педагог, организатор, создатель крупнейшей научной школы в Республике Беларусь».

Весті НАН Беларусі.
Серыя хімічных навук.
2003. № 1. С. 121.

BELARUSIAN STATE UNIVERSITY
RESEARCH INSTITUTE
FOR PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS
CHEMICAL FACULTY
INORGANIC CHEMISTRY CHAIR

SVIRIDOV READINGS

A COLLECTION OF PAPERS

Issue 4

MINSK
2008

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 4

МИНСК

2008

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Основан в 2004 году

Редакционная коллегия:

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

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 4 / редкол. : Т. Н. Воробьева
С24 (отв. ред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2008. — 380 с. : ил.
ISBN 978-985-518-066-2.

Сборник содержит научные статьи по химии микро- и наноструктурных твердотельных и тонкопленочных систем на основе металлов, оксидов, халькогенидов и комплексных соединений, в которых рассмотрены вопросы синтеза, физико-химические свойства таких систем, их структура, химический и фазовый состав, а также статьи по проблемам организации учебного процесса и методики преподавания химии в системе средняя школа — вуз — послевузовское образование.

Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-066-2

© БГУ, 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Четвертый выпуск сборника «Свиридовские чтения» содержит статьи ученых и педагогов из Беларуси и их коллег из стран ближнего и дальнего зарубежья в области исследования твердотельных микро- и наноструктурированных систем на основе неорганических веществ (синтез, фазовый состав, микроструктура, свойства, практическое использование), а также организации учебного процесса и методики преподавания химии в высшей школе, включая вопросы преемственности химического образования в системе средняя школа — вуз. 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 неорганических соединений, наиболее востребованных в разных отраслях промышленности. Широко представлены вопросы химии комплексных соединений, многокомпонентных оксидных систем и систем металлов —

оксид, металл — полимер, металлофосфатных композиций, золь и пленок на основе металлов и сплавов. Рассмотрены проблемы синтеза указанных веществ, материалов, композиций, способы управления не только их химическим, фазовым составом, но и микроструктурой, а следовательно и структурночувствительными свойствами. Обращает на себя внимание прослеживаемый в статьях факт интеграции разных химических дисциплин, что обеспечивает синтез новых по составу и структуре материалов (металлополимеры, стеклокерамика, металлоорганические комплексы, биологически активные вещества, периодические и сетчатые пленки), а также дает возможность использовать разнообразные методы исследования из арсенала ряда химических наук (квантовая химия, физическая, аналитическая, органическая химия, электро- и нанохимия и др.).

Статьи научно-методической секции отражают процессы модернизации системы образования в высшей и средней школе, общность для разных стран тенденций и конкретных решений проблем повышения качества образования и обеспечения подготовки специалистов, не только обладающих багажом прочных и глубоких знаний, навыков, умений, но способных к самосовершенствованию и самообразованию, к принятию нетрадиционных решений и, вместе с тем, понимающих ответственность за свою деятельность. В сборнике представлены статьи по новым образовательным технологиям, освещены проблемы преемственности химического образования в системе средняя школа — вуз.

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.

I

ХИМИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАКРО-, МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



УДК 661.862

А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН,
В. В. СИДСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ДЛЯ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

В течение последнего десятилетия резко возрос интерес к наноразмерным системам, обладающим магнитными свойствами. Это объясняется их уникальными функциональными свойствами, открывающими возможность их различных применений в опто- и наноэлектронике, измерительной технике, информационных технологиях нового поколения, средствах связи и пр. Эти системы могут синтезироваться в виде монолитов, пленок, порошков [1—3].

Основной целью работы являлось исследование влияния температуры на структурные и магнитные свойства пленочных образцов, содержащих соединения $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, и установление связи между составом и размерами магнитных частиц и характеристиками золь-гель систем с ферримагнитными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В отечественной и зарубежной практике изготовления многокомпонентных материалов, содержащих ферро- и ферримагнитные наноструктуры, описывается золь-гель метод [5—7], при использовании которого конечный ферромагнитный материал формируется из золь-коллоидного раствора. Данным методом могут быть получены двухмерные и трехмерные структуры, состоящие из наночастиц ферримагнетика, размещенных в диамагнитной матрице (SiO_2), причем для каждой из фаз характерно отсутствие примесей и однородность фазового состава.

Базовая методика создания пленочных образцов с магнитными свойствами представляет собой гибридный золь-гель метод (рис. 1). Смешение исходных компонентов в растворе и последующая их термическая обработка приводят к получению гомогенных материалов и снижению температурных и временных параметров синтеза.

Для изготовления силикатных золь-гель пленок применяли следующие химические вещества квалификации не ниже «хч»: тетраэтилортосиликат, азотная кислота, дистиллированная вода, нитраты кобальта и железа, этиловый спирт.

Полученные пленкообразующие растворы наносили методом центрифугирования на подложку с частотой вращения 2000 об/мин (рис. 1). В качестве подложек применяли: монокристаллический кремний и кварцевое стек-

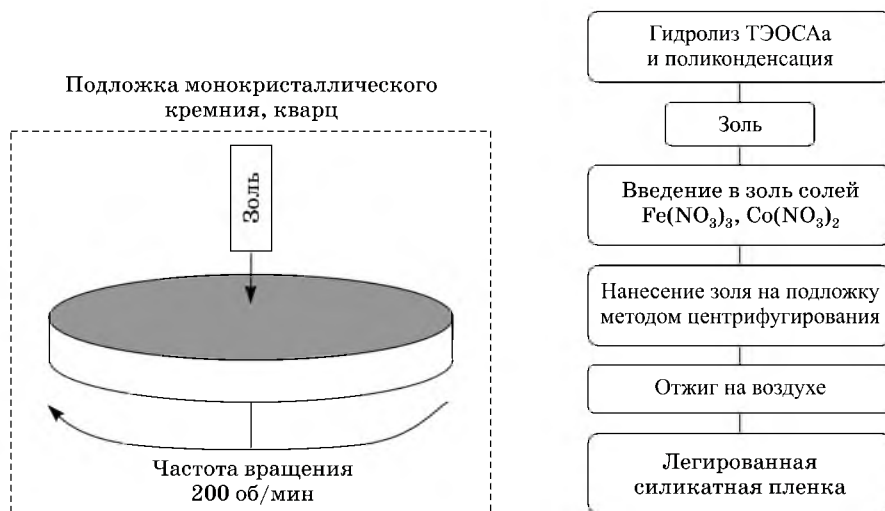


Рис. 1. Базовая методика создания пленочных образцов с магнитными свойствами

ло. Сразу после нанесения образцы отжигали поэтапно в муфельной печи в течение 20 мин при температуре от 200 до 900 °С.

Изучение фазовых переходов в синтезированных матрицах проведено с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Рентген-структура», включающего ДРОН-3М, температурную приставку УРД-2000, блок управления и стабилизации температуры и компьютер Pentium.

Съемку рентгендифракционных профилей $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащей гель-пленки, нанесенной на кварцевую подложку, проводили на CuK_α -излучении (Со-фильтр) по методу Брега-Брентано (θ - 2θ) сканированием детектора с шагом $\Delta\theta = 0,08$ град. и временем набора импульсов 1 с в интервалах $20 \leq 2\theta \leq 70$ град. При обработке данных (расчете плотности упаковки) рентгеновских спектров использовали программу Powder Cell 2.3 [4].

Для исследования поверхности легированных пленок был выбран высокоразрешающий атомно-силовой микроскоп (АСМ) SOLVER P 47 — PRO (производство фирмы «NT-MDT»), позволяющий выявить структурные образования нанометрового масштаба.

Магнитные характеристики сформированных силикатных золь-гель пленок, содержащих соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, исследованы баллистическим методом построения петли гистерезиса ферромагнитных материалов при различных напряжениях внешнего магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ — SiO_2 наносили на монокристаллический кремний (плоскость (001)) и на кварцевое стекло. Все синтезированные образцы отжигали поэтапно при температурах 200 °С, 400 °С, 750 °С с выдержкой в течение 20 мин.

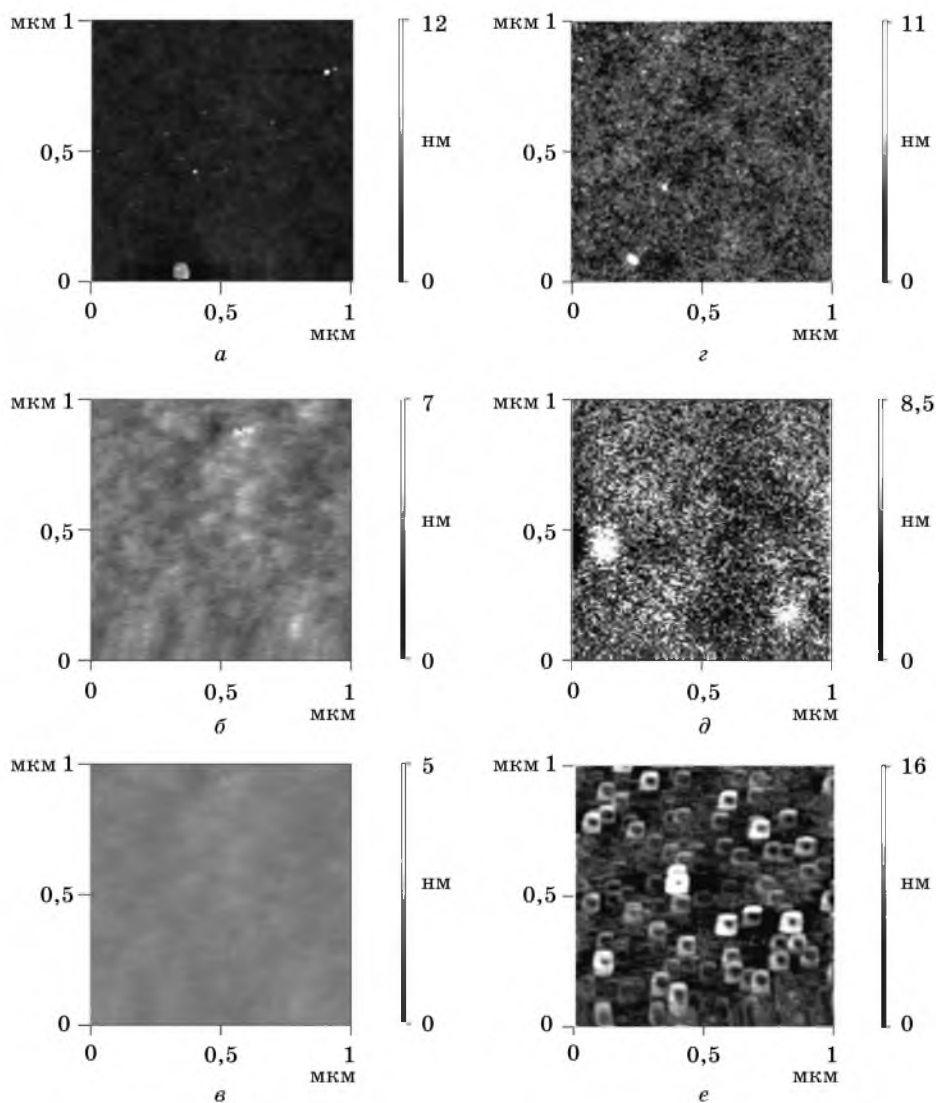


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности золь-гель пленок,
содержащих соединения $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$:
a, б, в — нелегированных, отожженных при температуре *a* — 200 °С,
б — 500 °С, *в* — 750 °С; *г, д, е* — Fe—Co-содержащих, отожженных
при температуре *г* — 200 °С, *д* — 500 °С, *е* — 750 °С

АСМ-изображения нанесенных на монокристаллический кремний (плоскость (001)) золь-гель пленок, содержащих соединения $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$, отожженных при указанных температурах, приведены на рис. 2. Рядом для сравнения приведены изображения поверхности золь-гель пленок

SiO_2 . Видно, что золь-гель пленка SiO_2 не имеет ярко выраженных особенностей структуры. Повышение температуры обработки приводит к «сглаживанию» рельефа пленки в вертикальном направлении и ее уплотнению. Наибольший интерес представляют пленки состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z - \text{SiO}_2$, отожженные при температуре 750 °С. На АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 нм и отверстие со средним диаметром 30 нм. Данные частицы возникают только на подложках из монокристаллического кремния, что свидетельствует о влиянии природы подложки на структуру образующихся частиц и механизм их роста, близкий к эпитаксиальному.

Можно предположить следующий механизм образования данных структур. В золе поликремниевой кислоты при старении образуется коллоидный раствор состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$. Именно формирование данной многофазной системы приводит к тому, что железосодержащие частицы монодисперсны. Важную роль играет кристаллическая структура подложки, характеризующаяся кубической симметрией, поскольку образование наноструктур подобного типа на аморфных подложках не выявлено. В ходе термообработки при 200 °С образуются зародыши кристаллической фазы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ с невысокой плотностью упаковки.

На рис. 3 представлены рентгенограммы исследуемых наночастиц $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ в зависимости от температуры отжига. На основании полученных

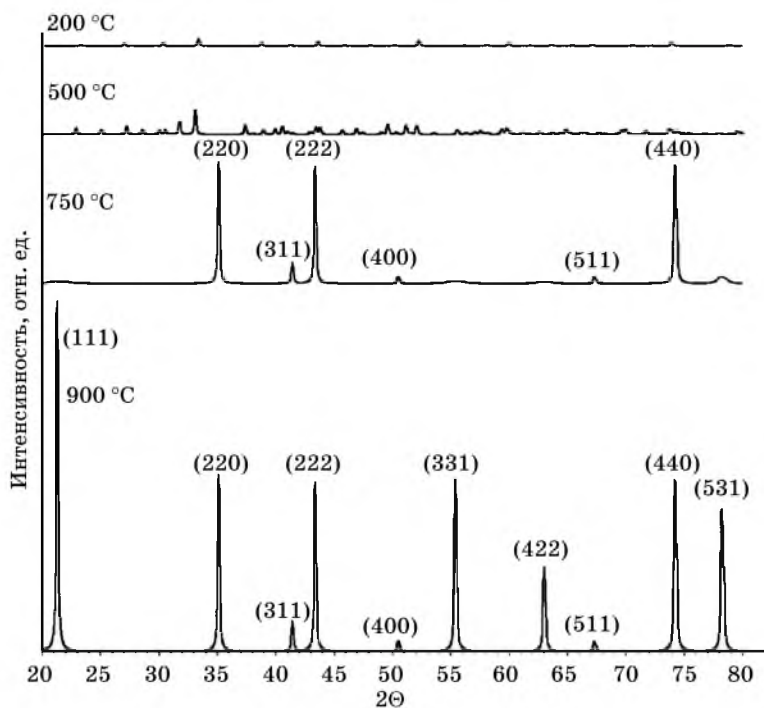


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных матриц в зависимости от температуры

рентгенограмм с использованием программы Powder Cell провели расчет плотности упаковки кристаллических фаз синтезированных матриц по методике, представленной в работе [4]. Как видно из таблицы, при низких температурах (200—300 °С) наночастицы характеризуются кубической симметрией (тип ячейки — примитивная). В диапазоне температур 200—300 °С в матрице сосуществует смесь оксидов железа и кобальта. Плотность упаковки простой кубической ячейки, как известно, не превышает 55 %. Далее в диапазоне температур 300—600 °С происходит фазовый переход от одной кристаллической фазы к другой фазе, причем плотность упаковки достигает 81,5 %.

Зависимость параметров кристаллической решетки от температуры

Параметры кристаллической решетки	Температура обработки пленочного золя, содержащего соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, °С			
	200	500	750	900
a	7,5928	8,2361	8,3904	8,3817
V	437,737	558,686	590,664	588,829
Тип ячейки	Простая кубическая	Простая кубическая	Кубическая гранецентрированная	Кубическая гранецентрированная
Плотность упаковки	≤ 55 %	≤ 55 %	81,5 %	82 %

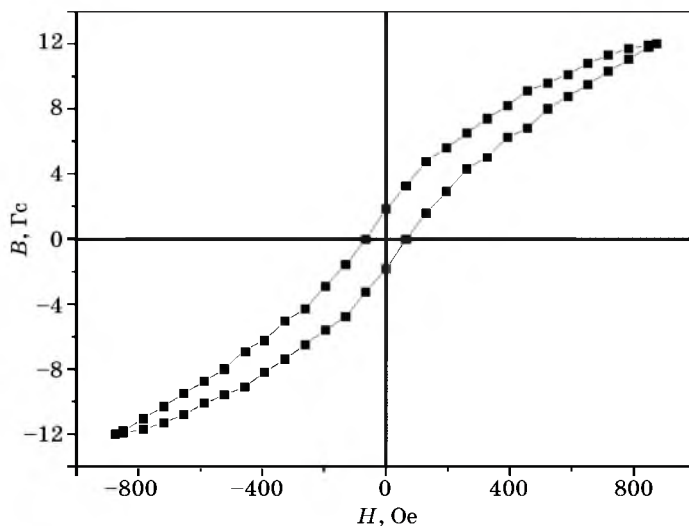


Рис. 4. Петля гистерезиса $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащего пленочного золя, отожженного при 900 °С в течение 20 мин

Поскольку плотность ионов железа и кобальта в данной фазе выше, чем в ранее существовавшей фазе, данный переход сопровождается процессом поверхностной диффузии этих ионов из пленки к наночастице. При температуре в диапазоне 600—900 °С образуются наночастицы со структурой перовскита нанокристаллической ГЦК-структуры Fe—Co с плотностью упаковки порядка 82 %. Данные факты указывают на характерную для ферритов структуру большинства исследуемых наночастиц.

Петля гистерезиса $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащего пленочного золь, отожженного при 900 °С в течение 20 мин, приведена на рис. 4. Содержание $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ составляет 30 масс. %.

Петля гистерезиса для $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -содержащей пленки характеризуется состоянием насыщения намагниченности $B_s = 12$ Гс, коэрцитивная сила составляет $H_c = 68$ Ое, остаточная магнитная индукция B_r составляет порядка 2 Гс.

ВЫВОДЫ

Описан золь-гель метод синтеза двумерных матриц, обладающих магнитными свойствами. В качестве исходных легирующих соединений использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

При исследовании поверхности Fe—Co-содержащей пленки, отожженной при 750 °С, на АСМ-изображении отчетливо видны наночастицы, имеющие средний размер 50 нм. Данные частицы возникают только на подложке из монокристаллического кремния, что свидетельствует о влиянии природы подложки на структуру образующихся частиц и механизм их роста, который близок к эпитаксиальному.

Рентгенографические исследования, проведенные по методу Брегга-Брентано (θ — 2θ) с обработкой с помощью программы Powder Cell 2.3, выявили наличие ферритмагнитных наночастиц с ГЦК-структурой и плотностью упаковки порядка 82 %.

Сформированные силикатные золь-гель пленки, содержащие соединения $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, характеризуются следующими магнитными характеристиками: остаточная намагниченность $B_s = 12$ Гс, коэрцитивная сила $H_c = 68$ Ое, остаточная магнитная индукция $B_r = 2$ Гс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушков В. Д., Заславский А. М., Мельников А. В. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17, № 6. С. 506—508.
2. Хасса Г., Туна Р. Э. Физика тонких и толстых пленок. М.: Мир, 1972. Т. 5. 344 с.
3. Борисенко А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л.: Наука, 1972. 114 с.
4. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301—303.
5. Azadmanjiri J., Salehani H. K., Barati M. R., Farzan F. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 84—87.
6. Shifeng Y., Ling W., Zhou E. // J. Crystal Growth. 2004. Vol. 273. P. 226—233.
7. Данцкер И. А., Тетерский А. В., Фурсина А. А. и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы / Кристаллохимическое конструирование, синтез и электрические свойства оксосиликатов со структурой апатита. М., 2007.

УДК 661.728.8

В. И. ШАДРИНА, И. А. БАШМАКОВ, Г. К. ЖАВНЕРКО,
В. Е. АГАБЕКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

УПОРЯДОЧЕННЫЕ СЕТЧАТЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

К актуальным проблемам современного материаловедения относится получение нано- и микроструктурированных материалов, что обусловлено высоким потенциалом их практического применения. Так, микроструктурированные сетчатые пленки могут быть использованы в микроэлектронике, биотехнологии, оптике, при создании каталитических систем, сенсорных устройств, мембран различного функционального назначения [1—3].

Формирование упорядоченных сетчатых пленок возможно как «bottom up»-методами (разновидности процессов литографии и микроконтактной печати), так и путем «самоорганизации» микрокапель воды в жидкой полимерной пленке [1—4].

Сущность «bottom up»-способа заключается в переносе определенного рисунка с одного носителя на другой с использованием фотошаблона либо маски [4]. Такой метод получения сетчатых пленок обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Однако длительность процесса, необходимость использования сложного дорогостоящего оборудования и шаблонов, высокое потребление энергии (в случае литографии) ограничивают его практическое применение.

Получение регулярных сетчатых пленок посредством «самоупаковки» микрокапель воды в жидкой полимерной пленке является более перспективным.

Цель данной работы — изучить особенности формирования сетчатых пленок из нитротрикарбоксилцеллюлозы (НТКЦ), а также тонкопленочных композиционных материалов НТКЦ — наночастицы никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: НТКЦ получали из вискозы путем ее частичного окисления с последующим нитрованием окисленного полимера [5, 6]. Содержание карбоксильных групп, определенное барий-ацетатным методом, составило 13,9 масс. %.

Методика получения сетчатых пленок: 0,02 см³ 2%-ного раствора НТКЦ в *изо*-амилацетате или бинарном растворителе (*изо*-амилацетат : алифатический спирт в соотношении 3 : 1 по объему) наносили на поверхность воды, охлажденной до 0—2 °С. Через 5—10 с сформированную жидкую полимерную пленку обдували потоком воздуха, насыщенного водяным паром. Относительная влажность воздуха составляла 75 %, а скорость его подачи варьировалась от 2,3 до 4,6 дм³/мин.

Получение наночастиц никеля на поверхности сетчатой пленки из НТКЦ: сетчатую пленку из НТКЦ, закрепленную на поликоревой подложке, погружали в раствор хлорида олова(II) (1 ч), затем промывали дистилли-

рованной водой и обрабатывали раствором хлорида палладия в течение 30 мин. При этом происходило образование наночастиц палладия, являющихся катализатором осаждения никеля, на полимерной матрице. Модифицированную палладием пленку НТКЦ обрабатывали никелевым физическим проявителем, состав которого приведен в работе [7]. Температура реакции составляла 310 К. Продолжительность варьировали от 2 до 30 мин.

Поверхностное натяжение растворов НТКЦ на границе с воздухом и водой определяли методом сталагмометрии [8]. Коэффициент растекания раствора полимера по поверхности воды рассчитывали по формуле:

$$f = \sigma_{\text{вода—воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера—воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера—вода}}.$$

Морфологию пленок изучали атомно-силовой микроскопией (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope MultiMode (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость 3—5 Гц; кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,12 Н/м. Плотность информации составляла 512×512 точек. Изображения обрабатывали, используя программное обеспечение микроскопа.

Электрическое сопротивление пленок измеряли на комбинированном цифровом приборе Ц-300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сетчатые тонкие пленки с гексагональной симметрией ячеек образуются в результате действия водяного пара на жидкую полимерную пленку, сформированную на границе раздела «раствор полимера—вода». Конденсация водяных паров, по-видимому, является ключевым фактором в процессе формирования сетчатой структуры. Испарение растворителя охлаждает поверхность раствора, вызывая тем самым конденсацию на ней микрокапель воды. Из-за большей плотности микрокапли погружаются в жидкую полимерную пленку. Для образования регулярной структуры необходимо предотвратить их коалесценцию.

Микрокапли воды, погруженные в раствор полимера, можно рассматривать как своеобразную эмульсию «вода в масле». Регулировать агрегационную устойчивость эмульсий можно, варьируя термодинамические параметры системы и кинетику процессов. Так, размер капель определяется кинетикой образования полимерной пленки на их поверхности. Тонкие вязкие полимерные прослойки между микрокаплями воды образуют структурно-механический барьер, тем самым предотвращая их слияние. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз также препятствует коалесценции.

При выборе растворителя для НТКЦ руководствовались такими критериями, как «хорошие» термодинамические свойства растворителя (параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ) $< 1/2$), ограниченное смешение с водой, полное растекание по поверхности воды ($f > 0$). Для НТКЦ этим условиям удовлетворяет *изо*-амилацетат. Для изучения влияния низкомолекулярных ПАВ на регулярность сетчатых пленок были использованы бинарные растворители на основе *изо*-амилацетата и алифатического спирта (этанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол) в объемном соотношении 3 : 1.

Значение коэффициента растекания 2%-ных растворов НТКЦ во всех изучаемых растворителях находится в диапазоне от 36,0 до 42,8 мН/м, что свидетельствует о полном, равномерном растекании раствора по поверхности охлажденной воды (таблица).

Поверхностное натяжение 2%-ных растворов НТКЦ

Растворитель	Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м	Поверхностное натяжение на границе с водой, мН/м	Коэффициент растекания, мН/м
Изо-амилацетат	27,4	12,0	36,0
Изо-амилацетат : этанол = 3:1	27,2	—	—
Изо-амилацетат : <i>n</i> -бутанол = 3:1	26,2	6,0	42,8
Изо-амилацетат : <i>n</i> -пентанол = 3:1	27,0	6,3	41,7

Установлено, что при использовании бинарных растворителей, таких как *изо*-амилацетат—*n*-бутанол и *изо*-амилацетат—*n*-пентанол, формируются пленки НТКЦ с наиболее регулярной структурой, характеризующейся гексагональной упаковкой пор-ячеек (рис. 1, *а*). Ячейки однородны по размеру ($\bar{d} \approx 700$ нм), коэффициент полидисперсности близок к единице. Как видно из рис. 1, *а*, сетчатые пленки характеризуются доменной структурой, при этом в рамках каждого домена наблюдается гексагональная упаковка ячеек. Считается, что немаловажную роль в формировании ячеистой структуры играют конвекционные потоки, циркулирующие в растворе в начале процесса испарения. Они обусловлены локальными изменениями межфазного натяжения (конвекция Марангони) [1—3]. Следствием конвекционных потоков является доменная структура формируемых сетчатых пленок (см. рис. 1, *а*).

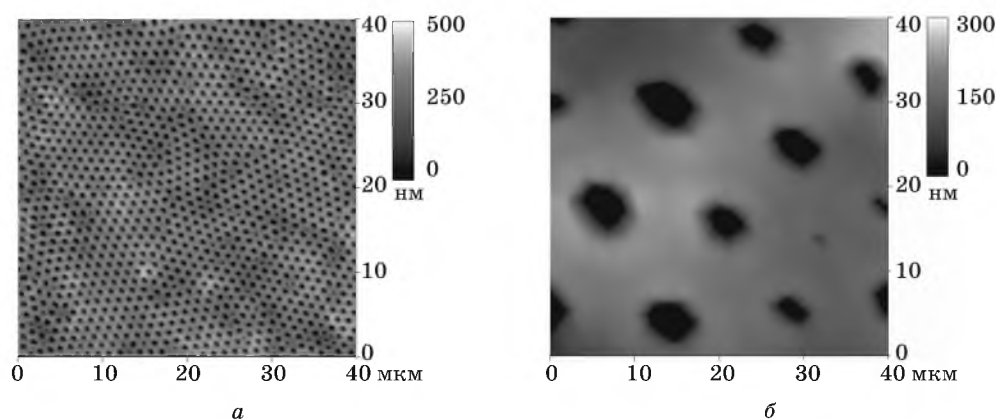


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности сетчатых пленок НТКЦ, полученных из 2%-ного раствора в бинарном растворителе (*изо*-амилацетат—*n*-бутанол) при скорости потока воздуха 2,3 дм³/мин (*а*) и 4,6 дм³/мин (*б*)

Поверхностное натяжение *n*-бутанола и *n*-пентанола на границе с водой составляет небольшую величину: 1,8 и 4,1 мН/м соответственно [9]. В то же время применение бинарных растворителей снижает поверхностное натяжение раствора НТКЦ на границе с водой примерно в 2 раза по сравнению с раствором в чистом *изо*-амилацетате (см. таблицу). При этом поверхностное натяжение на границе с воздухом остается практически неизменным. В процессе формирования сетчатых пленок, на первом этапе, по-видимому, *n*-бутанол и *n*-пентанол адсорбируются на микрокаплях воды, снижая поверхностное натяжение на границе раздела «раствор полимера — вода», затем макромолекулы полимера диффундируют к поверхности микрокапель, образуя вязкие прослойки между ними, а также обеспечивая энтропийное отталкивание благодаря участию углеводородных цепей в тепловом движении.

Пленки, получаемые из растворов НТКЦ в *изо*-амилацетате и бинарном растворителе *изо*-амилацетат—этанол, характеризуются нерегулярной структурой и большим разбросом ячеек по размеру ($d_{\max} : d_{\min} \approx 3$). По-видимому, этанол, вследствие хорошей растворимости, диффундирует непосредственно в воду, на поверхности которой формируется пленка. Напротив, растворимость в воде *n*-бутанола и *n*-пентанола незначительна и составляет 9,0 г и 2,7 г на 100 см³ H₂O соответственно. Таким образом, эти спирты не переходят в водную фазу, а адсорбируются на межфазной границе, тем самым снижая поверхностное натяжение микрокапель воды. Введение *n*-бутанола и *n*-пентанола в состав растворителя НТКЦ способствует формированию регулярных сетчатых пленок с практически однородными по диаметру ячейками.

Известно, что на регулярность структуры сетчатых пленок также оказывает влияние скорость подачи воздуха, насыщенного водяным паром [1]. Установлено, что при формировании сетчатых пленок НТКЦ оптимальной является скорость продува в диапазоне 2,3—3,5 дм³/мин. При повышении скорости до 4,6 дм³/мин образуются неоднородные пленки с размером ячеек порядка 10 мкм и большим разбросом по размеру (коэффициент полидисперсности 5) (рис. 1, б). Вероятно, увеличение скорости подачи воздуха приводит, в свою очередь, к увеличению скорости испарения растворителя, в результате чего сконденсированные микрокапли воды оседают на полимерной пленке с высокой вязкостью, коалесцируют на поверхности и «прорывают» пленку под действием силы тяжести только при достижении определенного размера. Как видно из рис. 1, б, вокруг каждой ячейки имеется «избыток» вещества, который, возможно, образовался в результате «выдавливания» полимера при прохождении микрокапель воды через пленку.

На основе упорядоченных сетчатых пленок НТКЦ были получены наногетерогенные композиционные материалы, в которых наночастицы металла (никеля) включены в диэлектрическую полимерную матрицу. Такие гибридные материалы представляют интерес в связи с необычными фото- и электрическими свойствами, вызванными взаимным влиянием диэлектрической матрицы и наночастиц металлокомпозиции [10].

Показано, что при осаждении никеля в течение 2 мин, наночастицы никеля ровным слоем покрывают перемишки сетчатых пленок (рис. 2). Средний размер частиц составляет 30 нм. В то же время сопротивление таких образцов близко к сопротивлению пленки НТКЦ (~ 1 Гом), что свидетельству-

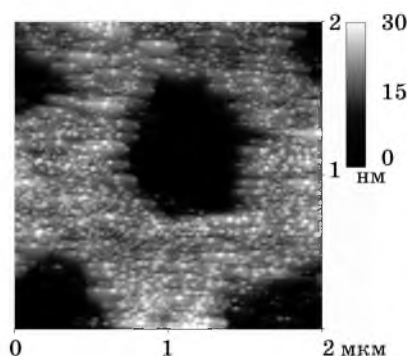


Рис. 2. АСМ-изображение наночастиц Ni в полимерной матрице НТКЦ, продолжительность никелирования 2 мин

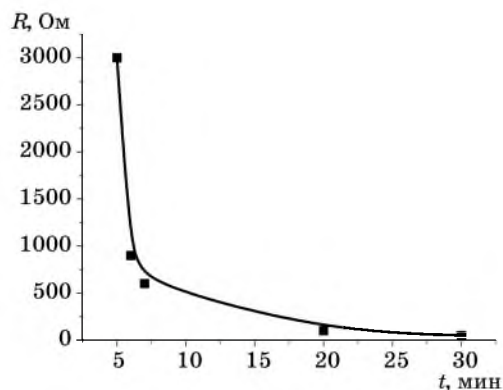


Рис. 3. Зависимость сопротивления микросетки НТКЦ—Ni от времени обработки ее никелевым физическим проявителем

ет об их диэлектрических свойствах. Увеличение продолжительности никелирования до 5 мин приводит к резкому падению сопротивления образца, которое через 20—30 мин достигает величины, характерной для металлов (рис. 3). При этом происходит образование наночастиц никеля не только на перемычках, но и внутри ячеек полимерной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода самоорганизации микрокапель воды в жидкой полимерной пленке сформированы сетчатые пленки нитротрикарбоксил-целлюлозы. Показано, что введение добавок *n*-бутанола и *n*-пентанола в состав растворителя полимера способствует формированию регулярных сетчатых пленок с практически однородными по размеру ячейками ($d \approx 700$ нм). Получены металл-полимерные сетчатые пленки нитротрикарбоксилцеллюлозы, содержащие наночастицы никеля, химически осажденного из растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kadla J. F., Asfour F. H., Bar-Nir B. // *Biomacromolecules*. 2007. Vol. 8. P. 161—165.
2. Yu Ch., Zha J., Gao X. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 4586—4589.
3. Kasai W., Kondo T. Fabrication of honeycomb-patterned cellulose films // *Macromol. Biosci*. 2004. Vol. 4. P. 17—21.
4. Braun H.-G., Meyer E. // *Macromol. Rapid Commun*. 1999. Vol. 20. P. 325—327.
5. Бытенский В. Я., Кузнецова В. П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.
6. Башмаков И. А., Ксенович В. К., Доросинец В. А. и др. // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2005. № 3. С. 3—9.
7. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Ксенович В. К. и др. // *Журн. прикл. хим.* 2007. Т. 80. С. 286—290.
8. Баранова В. И. Практикум по коллоидной химии. М.: Просвещение, 1983.
9. *Справочник химика*. М.: Химия, 1965. Т. 3.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд Н. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.

УДК 538.9:546.26:519.6

Д. И. КУШЕЛЬ, М. А. БРИЧ,
Л. И. КРАСОВСКАЯ

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, что открывает возможность их широкого и многообразного применения [1, 2]. В последние годы достигнуты значительные успехи на пути выращивания ОУНТ при постоянном контроле их размеров и структуры, однако уровень такого контроля не обеспечивает возможность широкого использования нанотрубок в промышленности. Затруднения во многом вызваны недостаточным пониманием механизмов и внутренних законов роста углеродных наноструктур, в связи с чем знания о процессах их синтеза носят во многом эмпирический, рецептурный характер. Так как прямое экспериментальное исследование механизмов роста ОУНТ крайне затруднено, то усилия исследователей направлены на их теоретическое изучение, главным образом при помощи компьютерного моделирования.

В данной работе проведена серия молекулярно-динамических моделирований процессов столкновения однослойных углеродных нанотрубок различных длин и диаметров с атомами углерода, которые представляют собой один из основных компонентов углеродно-гелиевой плазмы, являющейся средой роста нанотрубок, выявлены особенности этих процессов, идентифицированы основные типы образующихся в результате столкновения структур и рассчитаны эффективные сечения реакций их образования. На основе полученных зависимостей рассчитан ряд констант скоростей реакций, протекающих при столкновении атомов углерода с нанотрубками.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Методика моделирования столкновений атома углерода с однослойными углеродными нанотрубками и расчета эффективных сечений реакций образования различных структур аналогична использованной в работе [3].

В качестве потенциала, описывающего межатомные взаимодействия, взят эмпирический потенциал REBO [4] с изменениями в параметризации, предложенными в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все структуры, полученные в результате моделирования столкновений атомов углерода с нанотрубками, можно объединить в 4 группы: *S* (рассеяние), когда налетающий атом углерода отражается от поверхности нанотрубки без изменения первоначальной структуры нанотрубки; *G* (рост — рис. 1, *a*), когда атом углерода присоединяется к свободной кромке нанотрубки, таким

образом продолжая ее регулярную структуру; D (присоединение — рис. 1, б), когда атом углерода присоединяется к боковой стенке нанотрубки; B (разрушение — рис. 1, в), когда в результате столкновения с атомом углерода регулярная структура нанотрубки необратимо нарушается (т. е. релаксация образующихся дефектов в структуре нанотрубки за счет теплового движения ее атомов представляется маловероятной).

Зависимость эффективных сечений σ_{ch} каналов взаимодействия атома углерода с нанотрубкой от скорости атома углерода для нанотрубки типа (5,5), открытой с обоих концов и состоящей из 160 атомов, представлена на рис. 2 (температура нанотрубки взята равной 0 К, то есть координаты атомов нанотрубки перед столкновением соответствовали конфигурации с минимальной энергией, а скорости равны нулю).

Зависимости $\sigma_S(v)$ и $\sigma_D(v)$ характеризуются пороговым значением $v_{пор} \approx 2200$ м/с. Энергия атома углерода, налетающего на нанотрубку со скоростью $v < v_{пор}$, не достаточна для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер и присоединиться к боковой стенке нанотрубки, и происходит простое рассеяние атома углерода на нанотрубке. При превышении порогового значения происходит быстрый рост σ_D за счет σ_S . Однако при скоростях $v > 6000$ м/с вновь наблюдается рост σ_S и соответствующее ему уменьшение σ_D . Возможной причиной такого поведения является то, что с увеличением скорости v атом углерода все меньше времени находится в области взаимодействия с нанотрубкой и значительная часть исходной энергии налетающего атома не успевает за счет колебательного движения распределиться между атомами нанотрубки так, чтобы столкнувшийся с нанотрубкой атом углерода оказался в связанном состоянии. Дальнейшее увеличение кинетической энергии налетающего на нанотрубку атома углерода ведет к росту σ_B за счет всех остальных каналов взаимодействия.

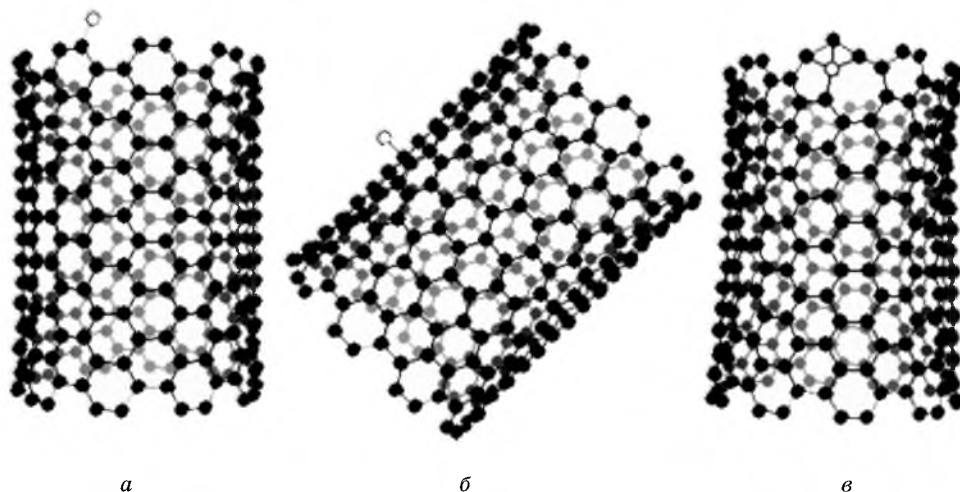


Рис. 1. Основные типы результирующих структур после взаимодействия атома углерода с однослойной углеродной нанотрубкой типа (10,10) из 320 атомов:
а — присоединение атома к кромке с достраиванием регулярной структуры нанотрубки;
б — присоединение атома к боковой стенке нанотрубки; в — разрушение регулярной структуры нанотрубки

Дополнительные расчеты показали, что значения эффективных сечений σ_S и σ_D изменяются прямо пропорционально длине нанотрубки (при постоянном диаметре), тогда как величина σ_G определяется только диаметром нанотрубки (независимо от ее длины).

Следует отметить, что величина $v_{пор}$ изменяется с диаметром нанотрубки (рис. 3). Такому поведению можно дать объяснение, привлекая понятия теории валентных связей. Так, каждый атом в боковой стенке бездефектной нанотрубки можно рассматривать как находящийся в sp^2 -гибридном состоянии, причем вся поверхность нанотрубки испытывает торсионные напряжения, возникающие из-за отклонения от идеальной плоской sp^2 -геометрии, тем меньшие, чем больше диаметр нанотрубки. При присоединении налетающего атома углерода к одному из атомов боковой стенки нанотрубки тот переходит в состояние sp^3 -гибридизации. В этом случае торсионное напряжение, вызванное отклонениями от идеальной sp^3 -геометрии, выше в случае нанотрубки с большим диаметром. Таким образом, при присоединении атома углерода к нанотрубке с меньшим диаметром происходит переход из локально более возмущенного sp^2 -гибридного состояния в локально менее возмущенное sp^3 -гибридное состояние (все по сравнению с нанотрубкой с большим диаметром). Следовательно разница энергий (потенциальных) до и по-

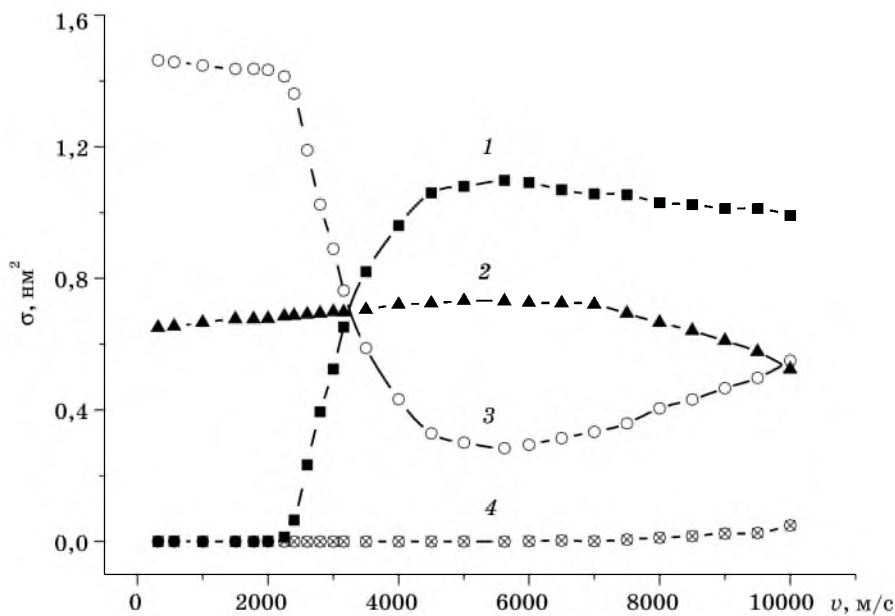


Рис. 2. Эффективные сечения различных каналов взаимодействия атома углерода с однослойной углеродной нанотрубкой типа (5,5) из 160 атомов в зависимости от начальной скорости атома:

1 — присоединение атома к боковой стенке нанотрубки (D), 2 — присоединение атома к кромке нанотрубки с достраиванием ее регулярной структуры (G), 3 — рассеяние (S), 4 — разрушение регулярной структуры нанотрубки (B). Перед столкновением атом углерода двигался с заданной скоростью v , тогда как атомы, исходно составляющие нанотрубку, были неподвижны и имели координаты, соответствующие конфигурации системы с наименьшей энергией

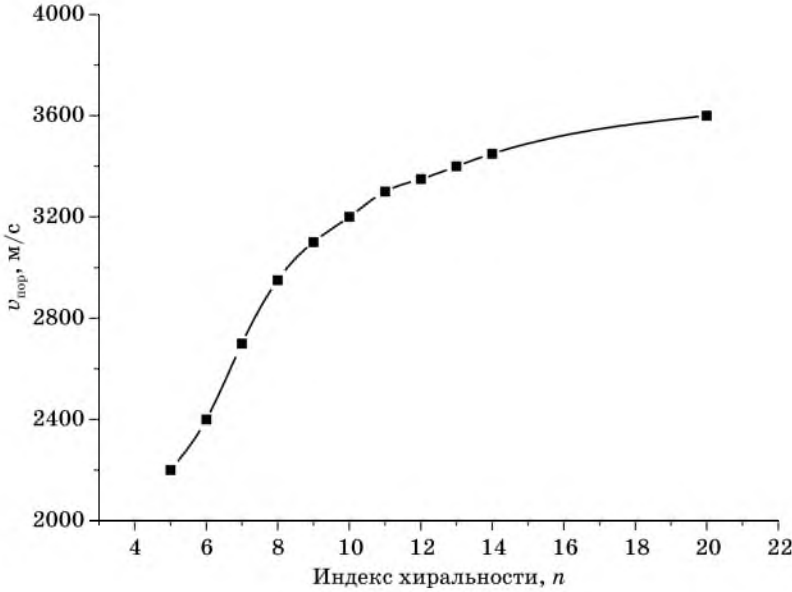


Рис. 3. Пороговые скорости присоединения атома углерода к боковой стенке нанотрубки типа (n,n) в зависимости от диаметра нанотрубки (значения n)

сле присоединения больше в случае нанотрубок с меньшим диаметром, а значит кинетический барьер реакции для них имеет меньшую величину.

Моделирование столкновений атома углерода с нанотрубками, нагретыми до температуры T , показало, что в диапазоне температур нанотрубок 0—3000 К значения эффективных сечений присоединения атома углерода к свободной кромке нанотрубки с достраиванием ее регулярной структуры практически не зависят от температуры нанотрубки, т. е. $\sigma_G(v, T) \approx \sigma_G(v, 0)$, тогда как зависимостью от температуры значений эффективных сечений $\sigma_D(v, T)$ и $\sigma_B(v, T)$ пренебречь нельзя (рис. 4).

В диапазоне температур T нанотрубок 0—3000 К зависимость $\sigma_D(v, T)$ с погрешностью 5—6 % можно аппроксимировать эмпирическим выражением:

$$\sigma_D(v, T) = \iint \sigma_D \left(\sqrt{\frac{2}{m} \left(\frac{mv^2}{2} + E_k + E_u \right)}, 0 \right) B f(E_k, T) f(E_u, T) dE_k dE_u, \quad (1)$$

где m — масса атома углерода, T — температура нанотрубки, $f(E, T)$ — максвелловское распределение по энергиям E , B — эмпирический коэффициент:

$$\begin{cases} B = 1, \text{ если } \frac{mv^2}{2} < E_k + E_u, \\ B = \frac{2(E_k + E_u)}{mv^2}, \text{ если } \frac{mv^2}{2} \geq E_k + E_u. \end{cases} \quad (2)$$

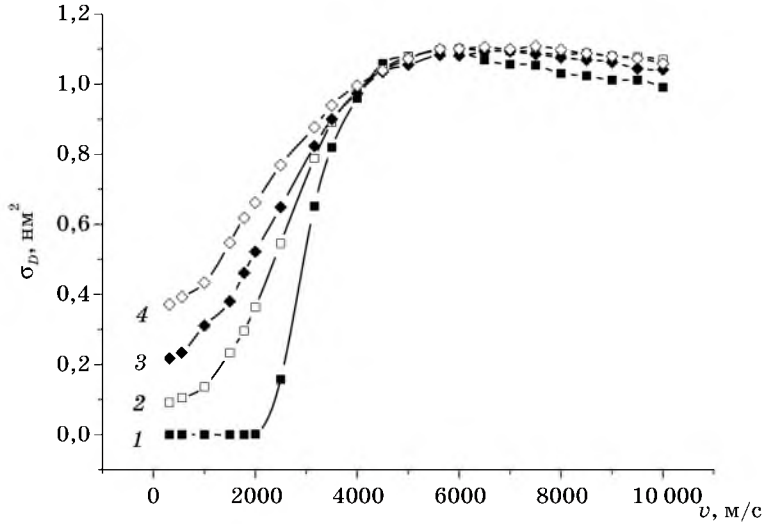


Рис. 4. Эффективные сечения реакции присоединения атома углерода к боковой стенке однослойной углеродной нанотрубки типа (5,5) из 160 атомов, нагретой до температуры T , в зависимости от начальной скорости атома:
1 — $T = 0$ K, 2 — $T = 1000$ K, 3 — $T = 1500$ K, 4 — $T = 2000$ K

Трансформация углеродных нанотрубок со временем в газообразной среде мономеров углерода может быть описана следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{df_N(t)}{dt} = k_G n (f_{N-1} - f_N) - (k_D + k_B) n f_N + k_R \varphi_N + S_N(t), \\ \frac{d\varphi_N(t)}{dt} = (k_G + k_D) n (\varphi_{N-1} - \varphi_N) + k_D n f_{N-1} - k_B n \varphi_N - k_R \varphi_N, \end{cases} \quad (3)$$

где f_N — концентрация нанотрубок из N атомов с регулярной структурой; φ_N — то же для нанотрубок с релаксируемым дефектом структуры; n — концентрация мономеров углерода; k_G , k_D — константы скорости реакции присоединения мономера углерода к кромке нанотрубки с достраиванием ее регулярной структуры и к стенке нанотрубки с образованием релаксируемого дефекта соответственно, k_B — константа скорости реакции необратимого разрушения нанотрубки при столкновении с мономером углерода; k_R — усредненная константа скорости релаксации дефектной структуры нанотрубки в регулярную; S_N — член, описывающий приток нанотрубок в зону реакции.

Константы скоростей реакций k_R , k_G , k_D и k_B являются функциями температуры реакционной среды и размеров нанотрубок. Расчет констант требует отдельного рассмотрения эволюции дефектов в структуре нанотрубок, тогда как константы k_G , k_D и k_B могут быть получены сверткой функции начального распределения мономеров углерода по значениям скоростей для заданной

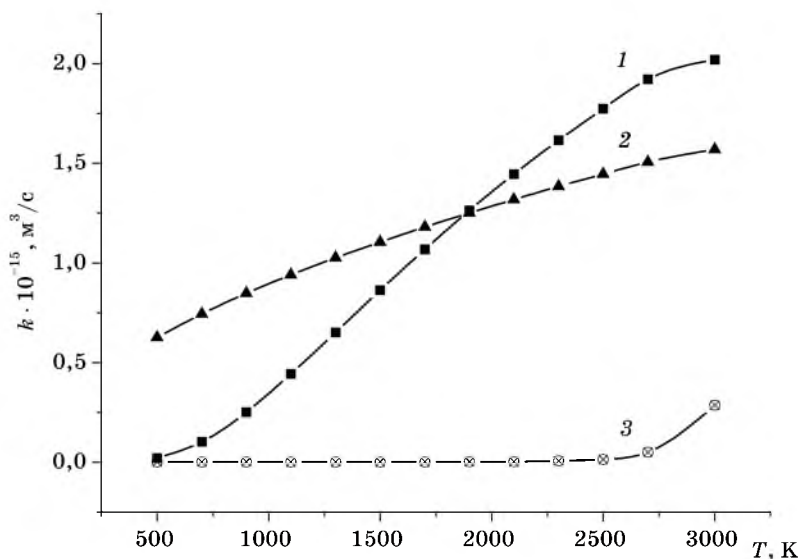


Рис. 5. Константы скоростей реакций взаимодействия атома углерода с нанотрубкой типа (5,5) из 160 атомов:

1 — присоединение атома к боковой стенке нанотрубки (D), 2 — присоединение атома к кромке нанотрубки с достраиванием ее регулярной структуры (G), 3 — разрушение регулярной структуры нанотрубки (B)

температуры с функциями зависимостей эффективных сечений от значений скоростей, полученных ранее:

$$k_{ch}(T) = \int \sigma_{ch}(v, T) f(v, T) v dv, \quad (4)$$

где σ_{ch} — эффективное сечение канала реакции мономера углерода с нанотрубкой; $f(v)$ — распределение бомбардирующих нанотрубку атомов по скоростям (распределение Максвелла в нашей работе); $ch \in (S, G, D, B)$.

Рассчитанные таким образом кинетические константы для нанотрубки типа (5,5) из 160 атомов приведены на рис. 5.

Нужно отметить наличие критической температуры $T_{кр} \approx 2700$ К, выше которой начинает резко нарастать интенсивность процессов разрушения регулярной структуры нанотрубок и, следовательно, их бездефектный рост становится невозможным.

Следует также упомянуть, что в условиях равновесной углеродно-гелиевой плазмы одним из основных углеродсодержащих компонентов, наряду с мономерами, являются димеры и тримеры углерода. Следовательно, для построения относительно полной кинетической модели, охватывающей все основные процессы, имеющие место при росте нанотрубок, необходимо провести исследования, аналогичные сделанным в данной работе, для димеров и тримеров углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики исследованы процессы столкновения атомов углерода с однослойными углеродными нанотрубками, выделены основные типы получающихся при столкновении структур и рассчитаны эффективные сечения реакций их образования.

Предложена кинетическая модель роста углеродных нанотрубок в газообразной среде мономеров углерода и рассчитан ряд кинетических констант реакций, происходящих при столкновении атомов углерода с нанотрубками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А. В. // УФН. 2002. Т. 172, № 4. С. 401—438.
2. Baughman R. H., Zakhidov A. A., Heer W. A. // Science. 2002. Vol. 297. P. 787—792.
3. Britch M. A., Borovik F. N., Dobrego K. V. et al. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 471—476.
4. Brenner D. W., Shenderova O. A., Harrison J. A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 783—802.
5. Кушель Д. И. // Тр. БГТУ. Сер. III. 2006. Вып. XIV. С. 21—23.

УДК 544

Д. А. ПИЧУГИНА, А. В. БЕЛЕЦКАЯ,
А. Ф. ШЕСТАКОВ, Н. Е. КУЗЬМЕНКО

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Научный интерес к наночастицам золота связан с их эффективным применением в качестве биохимических сенсоров, лекарственных препаратов и катализаторов [1]. Свойства кластеров этого благородного металла в первую очередь определяются их пространственным строением, экспериментальное изучение которого усложнено неоднородностью системы. В этом случае альтернативным, а часто и единственным методом исследования является квантово-химическое моделирование, позволяющее не только устанавливать равновесную структуру наночастицы, но и выявлять механизм реакции, протекающей с ее участием. В последнее десятилетие прошлого века благодаря бурному развитию компьютерных технологий стало возможным применять современные неэмпирические квантово-химические методы для прецизионных расчетов кластеров Au_n .

В макроскопическом состоянии золото имеет ГЦК-решетку, но при переходе в наноразмерный диапазон происходит значительное искажение кристаллической решетки, приводящее к полному изменению структуры. Кластеры золота в зависимости от числа образующих их атомов (n) различаются геометрическим строением: плоские ($n \leq 10$), тетраэдрические ($10 < n < 20$), икосаэдрические ($100 < n < 250$), кубоктаэдрические кластеры ($300 < n < 900$) [2]. Для Au_n известны магические числа, соответствующие числам электронов в системах с заполненными электронными оболочками: 2, 8, 20, 50, 58, 92

и т. д. Соответствующие кластеры золота (например, Au_8 и Au_{20}) являются наиболее устойчивыми.

К настоящему времени известно большое количество теоретических работ, посвященных изучению структуры кластеров золота [3–10]. Большая часть исследований ограничена рассмотрением малых кластеров Au_n , Au_n^+ , Au_n^- ($n < 10$) [3–8], и лишь в некоторых работах речь идет о структурах с $n > 10$ [9–15]. На плоскую конфигурацию малых кластеров золота указывают многие авторы, однако их мнения расходятся относительно минимального значения n , начиная с которого Au_n становится объемным. По данным расчета Хаккинене и Лэндмэна, нейтральные и положительно заряженные кластеры золота обладают плоской структурой до $n \leq 10$ [3, 4], для анионных кластеров переход от двумерной структуры к трехмерной происходит при $n = 13$ [5].

С другой стороны, Вонг и Цао показали, что в случае нейтральных кластеров Au_n плоская конфигурация является наиболее устойчивой, но лишь при $n \leq 7$ [6]. Нейтральные кластеры Au_n , содержащие до семи атомов, обладают симметрией C_{2v} или D_{2h} , так же как и кластеры щелочных металлов и металлов IV-подгруппы. Для Au_7 сохраняется симметрия D_{2h} , в то время как для кластеров щелочных металлов такого состава характерна объемная структура (T_d). Причина резкого отличия структуры Au_n и кластеров других металлов при $n > 7$, вероятно, связана с проявлением релятивистских эффектов, в результате которых происходит сжатие $6s$ -орбитали и расширение $5d$ -орбиталей [16].

Наиболее стабильная структура магического кластера Au_8 была объектом длительных споров. Различные квантово-химические методы приводили к разным стабильным структурам (рис. 1). Расчеты по методу функционала

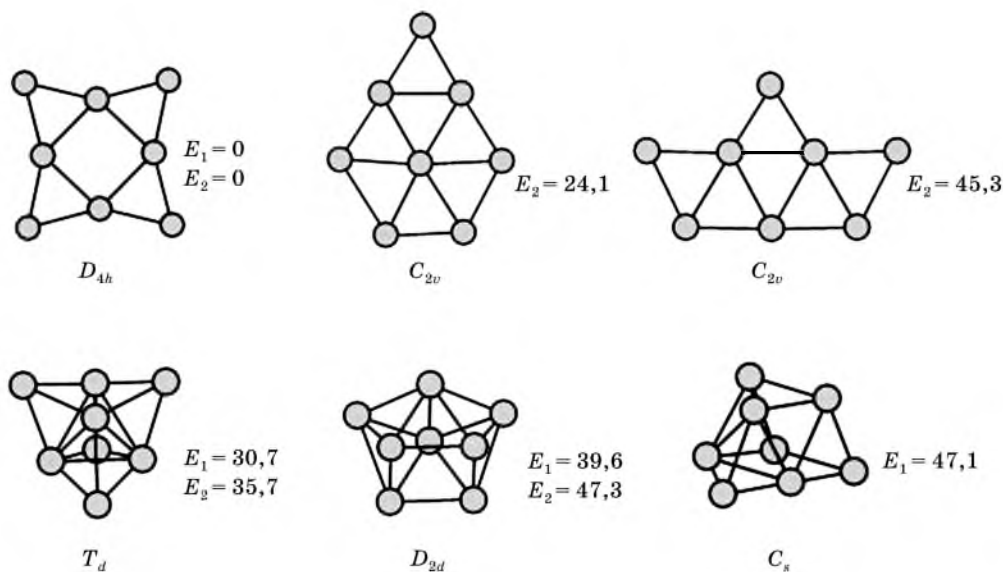
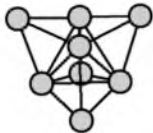


Рис. 1. Плоские (D_{4h} , C_{2v}) и объемные (T_d , D_{2d} , C_s) изомеры Au_8 , рассчитанные различными методами, и их энергии относительно D_{4h} в кДж/моль:

E_1 — CCSD(T)/MCDHF [8], E_2 — DFT PBE [7]

Таблица 1

Относительные энергии (кДж/моль) кластера Au_8 симметрии T_d относительно D_{4h} , рассчитанные различными методами с использованием разных базисных наборов

Структура	Базис	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	B3LYP	PBE	Лит.
	MDF+2fg	160,2	-153,3	-6,5	-44,9	82,3	—	[8]
	MCDHF	152,7	-70,2	67,7	30,7	86,1	—	[8]
	SBK	—	—	—	—	—	35,0	—

плотности показали, что кластер Au_8 в основном состоянии плоский (D_{4h}) [7], в то время как расчет по теории возмущений второго порядка Меллера-Плессета дает объемную структуру [8]. С другой стороны, методы связанных кластеров с однократным, двухкратным CCSD и трехкратным возбуждением CCSD(T) продемонстрировали, что 2D- и 3D-изомеры близки по энергии (табл. 1) [8]. Следующим кластером с магическим числом атомов является Au_{20} [10—13]. Расчеты его структуры показали, что наиболее стабильный изомер имеет тетраэдрическую структуру [11—13].

Изучение структуры нанокластеров золота, кроме фундаментального, имеет и прикладное значение, связанное с исследованием механизмов каталитических процессов, где проявляется размерный эффект — резкое увеличение активности катализатора при небольшом изменении размера наночастицы [17]. В каталитических системах на основе Au_n такие эффекты могут быть связаны с увеличением доли атомов золота на поверхности наночастицы [18].

Данная работа содержит результаты исследования строения и свойств кластеров золота Au_8 и Au_{20} различными квантово-химическими методами: методом функционала плотности (DFT), теории возмущения второго порядка (MP2), методом связанных кластеров (CCSD). Цель работы заключается в выработке рекомендаций по применению различных методов квантовой химии для решения задач в области исследования структуры наночастиц золота.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Одним из эффективных методов квантовой химии с точки зрения соотношения вычислительных затрат и точности результатов является метод функционала плотности (DFT — density functional theory). Существует несколько разновидностей метода DFT в зависимости от представления функционала плотности и вида приближения для его обменной и корреляционной части, например: PBE [19], B3LYP, PW91, BP86 и др. [20]. Расчетные методы квантовой химии выступают в качестве мощного инструмента исследования только при их эффективной алгоритмической реализации на компьютере. В данной работе для расчета использовали программу Природа [21], которая в последнее время получает все большее распространение благодаря высокой скорости вычислений. Необходимым компонентом квантово-химических расчетов является базис, от выбора которого зависит не только время расчета, но и

многих случаях и качество результата. Атом золота имеет достаточно большой заряд ядра, поэтому, как уже отмечалось, релятивистские эффекты играют для него заметную роль. В рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала, эффективно учитывающего влияние остовных электронов на движение валентных электронов, позволяет неявным образом учесть наиболее важные скалярные релятивистские эффекты. С этой целью использовали псевдопотенциал SBK [22] и расширенные наборы базисных функций для описания внешних электронных оболочек [51111/51111/5111] [21]. С позиции квантовой химии поставленная задача заключалась в поиске координат атомов кластера, соответствующих минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Тип стационарных точек ППЭ определяли из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных. Вклад энергии нулевых колебаний рассчитывался в приближении гармонического осциллятора. Выбранный метод расчета, как установлено нами ранее [23], достаточно хорошо воспроизводит строение и энергетические свойства золотосодержащих молекул и ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для кластера Au_8 известно большое число изомеров (рис. 1). Как уже отмечалось ранее, характеристики наиболее стабильной структуры с минимальным значением энергии зависят не только от степени точности квантово-химического метода, но и от использованного базисного набора (см. табл. 1). Так, применение достаточно точного метода CCSD в двух базисах привело к разным результатам. В базисе $\text{MDF} + 2fg, (8s6p5d)/[7s3d4d]$ с двумя дополнительными f -функциями, одной g -функцией и псевдопотенциалом SBK изомером с минимальной энергией является структура T_d , а в расширенном базисном наборе $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$ с псевдопотенциалом SBK более стабильной оказывается плоская структура D_{4h} [8]. Расчет методом DFT PBE/SBK привел к разнице между плоской и объемной структурой в 35,0 кДж/моль, что совпадает с данными CCSD(T) в расширенном базисном наборе.

Таким образом, методы CCSD или CCSD(T) дают лучшие результаты при моделировании структуры малых кластеров золота. Отметим, что метод DFT PBE приводит к аналогичным результатам. При переходе к молекулярным системам, содержащим большее число атомов, время счета в рамках теории связанных кластеров резко увеличивается. Например, расчет вторых производных энергии Au_2 двумя методами при использовании описанного в методике расчета базисного набора занимает 4 ч (CCSD) и 1 мин (DFT PBE), в то время как для Au_{20} метод DFT PBE требует уже 1,43 часа (тестовый расчет проводился на персональном компьютере P(R) 4CPU 2,8 ГГц).

Таким образом, расчет структуры Au_{20} возможен только методом функционала плотности. Оптимизированная геометрия этого кластера методом DFT PBE/SBK приведена на рис. 2. Основное состояние трехмерной структуры Au_{20} , близкой по размеру к одному нанометру ($\sim 0,7$ нм), характеризуется плотно упакованным тетраэдром симметрии T_d . Четыре треугольные грани, моделирующие поверхность наночастицы, представляют собой фрагмент ГЦК-решетки металлического золота. Атомы золота в центрах граней, так называемые поверхностные, образуют тетраэдрический остов с шестью внут-

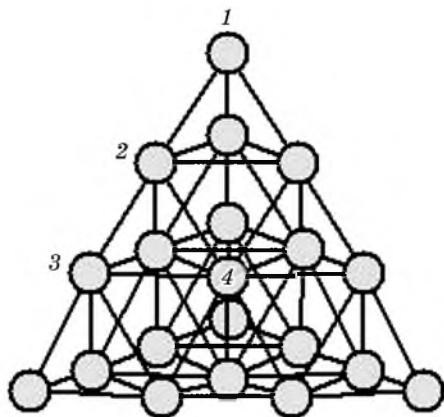


Рис. 2. Оптимизированная структура тетраэдрического кластера Au_{20}

ренными ребрами. Все входящие в состав кластера атомы можно отнести к следующим типам: вершинные атомы $\text{Au}^{(1)}$ (4 атома, к. ч. 3), реберные $\text{Au}^{(2)}$ и $\text{Au}^{(3)}$ (12 атомов, к. ч. 6) и поверхностные $\text{Au}^{(4)}$ (4 атома, к. ч. 9), расположенные на плоскости грани тетраэдра.

Какой тип функционала целесообразно использовать в рамках единого метода функционала плотности? В литературе имеются данные по межатомным расстояниям, зарядам и частотам колебаний кластера Au_{20} , рассчитанные методом функционала плотности с разными функционалами (B3LYP, PW91, BP86) с использованием различных базисных наборов: LANL2DZ, SSD, VQZPP(2f) [11]. Сравнение рассчитанных расстояний $\text{Au}-\text{Au}$ показало соответствие наших значений с данными других авторов (табл. 2) [11–13]. В более ранних работах [11] утверждалось, что в кластере Au_{20} происходит значительный перенос заряда с атомов золота $\text{Au}^{(4)}$, расположенных на грани кластера, к вершинным атомам золота $\text{Au}^{(1)}$. Однако нами получено не такое значительное перераспределение зарядов. Частоты колебаний кластера Au_{20} , рассчитанные в гармоническом приближении методом DFT PBE/SBK и BP86/VQZPP(2f), близки между собой: самая низкая частота колебаний соответствует 28 см^{-1} , самая высокая — 174 см^{-1} .

Таблица 2

Сравнение рассчитанных геометрических и энергетических свойств основного состояния Au_{20} с имеющимися в литературе [11–13]

Свойство	$q^{(1)}$	$q^{(2)}$	$q^{(4)}$	$R^{(2-3)}$	$R^{(1-2)}$	$R^{(2-4)}$	ν_1	ν_2
PBE/SBK	–0,001	–0,08	0,02	2,714	2,755	2,851	28	174
B3LYP/ LANL2DZ [11]	–0,42	0,09	0,15	2,728	2,798	2,911	26	161
PW91/LANL2DZ [11]	—	—	—	2,711	2,758	2,861	29	172
BP86/ LANL2DZ [11]	—	—	—	2,712	2,761	2,863	28	172
BP86/SSD+Au(2f) [12]	—	—	—	2,679	—	—	—	—
PBE/SSD + Au(2f) [12]	—	—	—	2,679	—	—	—	—
BP86/ VQZPP(2f) [13]	—	—	—	—	—	—	28	172
PBE0/ VQZPP(2f) [13]	—	—	—	—	—	—	18	184

Примечания: $q^{(i)}$ — заряд атомов по Малликену, $R^{(2-3)}$ — расстояния между атомами золота на ребре (Å), $R^{(1-2)}$ — расстояния между атомом в вершине и на ребре (Å), $R^{(2-4)}$ — расстояния между реберными атомами и атомами на грани (Å), ν_1 и ν_2 — низшая и высшая частоты колебаний (см^{-1}). Точечная группа симметрии кластера — T_d .

Проведенный квантово-химический расчет показал, что метод функционала плотности с функционалом РВЕ при использовании расширенного базисного набора с псевдопотенциалом, эффективно учитывающим релятивистские эффекты золота, при умеренных затратах машинного времени дает результаты, не уступающие по точности данным, полученным по методу связанных кластеров. Выбранный нами метод позволяет моделировать структуру наночастицы, определять ее геометрические параметры, рассчитывать заряды на атомах и предсказывать частоты колебаний. Кроме того, в настоящее время стало возможным моделировать квантово-химическими методами адсорбцию различных субстратов на наночастицах золота [24] и каталитические процессы с их участием [25].

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ (№ 06-03-33131-а) и Президента РФ для поддержки кандидатов наук и их научных руководителей (МК-3156.2007.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дыкман Л. А., Богатырев В. А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 2. С. 199—206.
2. Губин С. П. Химия кластеров. М., 1987. С. 9—20.
3. Hakkinen H., Landman U. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. R2287—R2290.
4. Hakkinen H., Moseler M., Landman U. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 033401(1—4).
5. Furche F., Ahlrichs R., Weis P. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 6982—6990.
6. Xiao L., Wang L. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 392. P. 452—455.
7. Gronbeck H., Broqvist P. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 073408(1—4).
8. Diefenbach M., Kim K. S. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 21639—21642.
9. Hakkinen H., Yoon B., Landman U. // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 107. P. 6168—6175.
10. Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. // Science. 2003. Vol. 299. P. 864—867.
11. Kryachko E. S., Remacle F. // Int. J. Quant. Chem. 2007. Vol. 107. P. 2922—2934.
12. Gao Y., Bulusu S., Zeng X.C. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 15680—15681.
13. Johansson M. P., Sundholm D., Vaara J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 2678—2681.
14. Luo C., Fa W., Dong J. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 084707(1—5).
15. Wang Y., Gong X. G. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 124703(1—12).
16. Pykkö P. // Inorg. Chem. Acta. 2005. Vol. 358. P. 4113—4130.
17. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2006. 336 с.
18. Hashmi A. S. K., Hutchings G. J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 7896—7936.
19. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865—3878.
20. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: МГУ, 2001. 519 с.
21. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005, № 3. С. 804—810.
22. Stevens W. J., Krauss M., Basch H. et al. // Can. J. Chem. 1992. Vol. 70. P. 612—634.
23. Пичугина Д. А., Шестаков А. Ф., Кузьменко Н. Е. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 11. С. 2014—2019.
24. Пичугина Д. А., Шестаков А. Ф., Кузьменко Н. Е. // Цветные металлы. 2008. № 2. С. 78—83.
25. Пичугина Д. А., Шестаков А. Ф., Кузьменко Н. Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. (в печати)

УДК 621.373.826+546.59

Д. С. ФИЛИМОНЕНКО, А. Н. КОКИЦ,
В. М. ЯСИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Для того чтобы двигаться дальше по пути наноминиатюризации, необходимо осваивать элементную базу нанотехнологии. В связи с этим возникает ряд проблем, требующих разрешения, таких как создание элемента нанометровых размеров, коммутация его с другими аналогичными элементами, создание групповых методов обработки, позволяющих получать требуемую структуру сразу на всей поверхности подложки или достаточно большой ее области [1]. Успехи современного материаловедения и метрологии, особенно после изобретения сканирующей зондовой микроскопии, также способствуют прогрессу в области микро- и нанотехнологии.

Получением тонких пленок, в том числе и нанометровых размеров, давно и плодотворно занимается субмикронная технология [2], поскольку пленки чаще всего являются основой для получения двумерных структур методами литографии. С использованием фотолитографии глубокого ультрафиолета, рентгеновской и электронной литографии были созданы полупроводниковые наноструктуры с квантоворазмерными эффектами на основе двумерного электронного газа, а также элементы металлической нанoeлектроники [3, 4]. Однако использование этих методов затруднено высокой сложностью, а также стоимостью литографических установок [5]. Одним из альтернативных методов получения упорядоченных наноструктур является метод модификации тонких пленок пространственно-модулированным лазерным излучением. Этот метод относительно прост и имеет относительно невысокую стоимость.

Сканирующая зондовая микроскопия — один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. В основе работы атомно-силовой микроскопии (АСМ) лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Принцип работы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ) заключается в сканировании поверхности образца источником (или приемником) оптического излучения с размерами, меньшими длины волны света в ближнем поле. Это позволяет преодолеть дифракционный предел в латеральном разрешении, свойственный классической микроскопии,

и получить оптическое и топографическое изображение объекта, что дает более полную информацию о его поверхности. Как правило, в СБОМ используется принцип удержания зонда вблизи поверхности по методу поперечных сил («shear—force»-метода) [6].

ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК

Для получения упорядоченных наноструктур на поверхности тонких пленок использовали пространственно-модулированное лазерное излучение: вторая гармоника импульсного (длительность импульса порядка 10 нс) излучения лазера Nd:YAG (длина волны 532 нм). Дифракционный светоделитель разделял исходный световой поток на два луча. Эти два луча, проходя через пространственный фильтр и систему фокусировки, попадали на образец. Угол

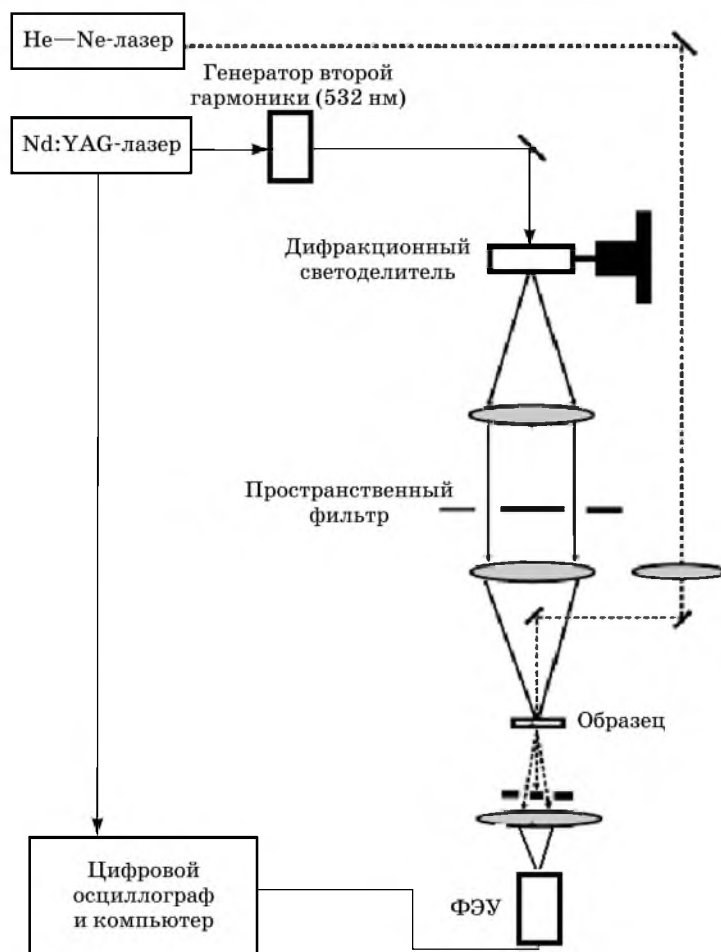


Рис. 1. Схема лазерной установки для модификации пленки золота

Условия воздействия лазерного излучения на пленку золота

Номер образца	Энергия накачки, мДж	Количество фильтров	Количество импульсов	Плотность падающей энергии, Дж/м ²
1	24	5	4—5	50,7
2	20	4	100	63,7

между двумя лучами при падении на образец составлял 24°. В результате интерференции двух падающих волн образовывалась «стоячая» интерференционная картина. В областях, где формировались максимумы интенсивности, пленка нагревалась, там, где находились минимумы, этого не происходило.

На рис. 1 показана схема установки для модифицирования тонкой пленки золота пространственно-модулированным лазерным излучением. Контроль процессов, происходящих в образце, осуществляли при помощи излучения He—Ne-лазера, которое дифрагировало на тепловой решетке и сначала через диафрагму, а затем через систему фокусировки попадало в оптоволокно и далее на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Сигнал с ФЭУ передавался на компьютер. Следует отметить, что излучение лазера ослаблялось фильтрами (на рис. 1 не показаны), количество которых менялось (таблица). Сам образец представлял собой тонкую пленку толщиной порядка 150—200 нм, нанесенную на подложку методом магнетронного распыления.

В процессе модификации лазерное излучение оказывало воздействие на различные участки пленки. Условия воздействия, описанные в таблице, в каждом случае были различными.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ ЗОЛОТА МЕТОДОМ АСМ

Для измерения и анализа субмикрорельефа участков, подвергшихся воздействию пространственно-модулированного лазерного излучения, использовали атомно-силовой микроскоп NT-206. Изображения с характерными сечениями показаны на рис. 2, 3. Сканирование образца происходило в горизонтальной плоскости зондом с радиусом кривизны острия зонда порядка 10—30 нм.

Периодическая структура, состоящая из повторяющихся полос с периодом чередования 2,5 микрона, показана на рис. 2, *а*. Каждая полоса имеет сложную форму и состоит из двух выступов и впадины между ними. Впадинам в данном случае соответствуют максимумы интерференционной картины. В результате нагрева поверхностного слоя пленки происходит ее плавление и часть вещества перемещается на края, где образуются вышеуказанные выступы.

На рис. 2, *б* показана структура типа прерывистой решетки. Различие структур может быть связано с неравномерностью распределения интенсивности излучения в пределах интерференционной линии, соответствующей максимуму интенсивности. Структура второго типа проявляется лишь на периферии участка, подвергшегося воздействию лазерного излучения. Возможно, на образование подобной структуры повлияли так называемые спеклы лазерного излучения.

На участках, где мощность падающего лазерного излучения была больше, а также было большим и число импульсов воздействующего излучения, полосы имеют вид уплотнений выпуклой формы, а количество выступов соответствует количеству максимумов интерференционной картины на этом участке (рис. 3).

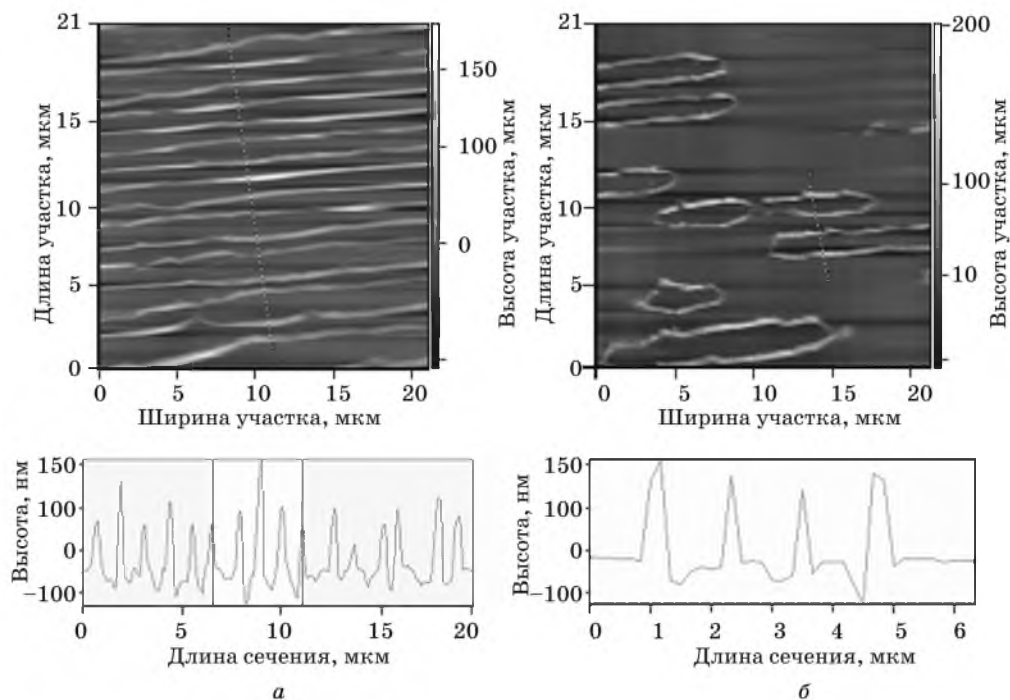


Рис. 2. Топографические изображения участков образца № 1 размером $21 \times 21 \text{ мкм}^2$, полученные методом АСМ:

a — четко выражена структура решетки и края; *б* — характерны сечения

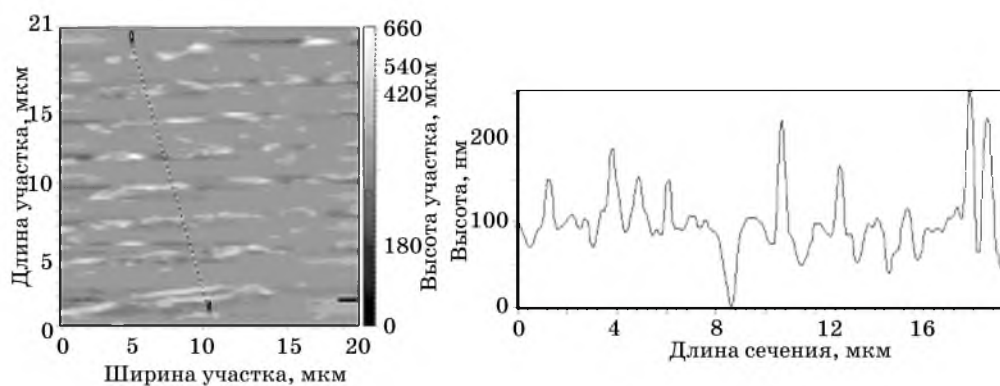


Рис. 3. Топографическое изображение участка образца № 2 площадью $21 \times 21 \text{ мкм}^2$, полученное методом АСМ

Таким образом, структуры, получившиеся в результате лазерной модификации, довольно сильно отличаются друг от друга в зависимости от параметров лазерного излучения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ ЗОЛОТА МЕТОДОМ СБОМ

На сегодняшний день существует несколько схем реализации ближнепольного оптического микроскопа. Наиболее широкое применение нашли СБОМ с зондами на основе оптического волокна. В работе использовали схему работы СБОМ, показанную на рис. 4. Освещение образца осуществляли р-поляризованным излучением лазера в режиме полного внутреннего отражения в соответствии с геометрией Кречмана.

Использовали непрерывное излучение Nd:YAG-лазера (532 нм), угол падения излучения на призму составлял 60° по отношению к нормали гипотенузной грани призмы, соответственно излучение, преломившись, падало на образец под углом $54,7^\circ$. Результаты, полученные при сканировании СБОМ участка № 2, представлены на рис. 5.

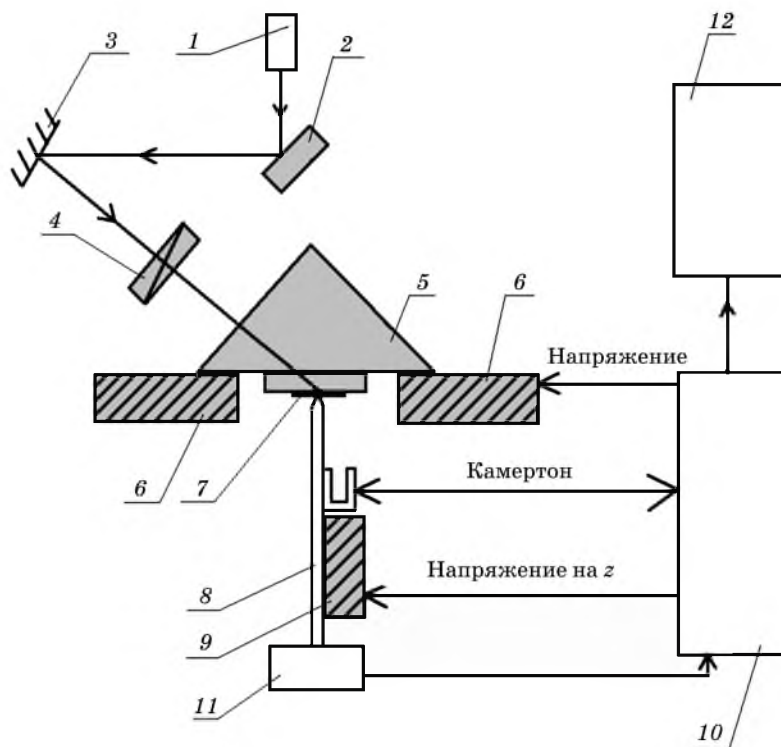


Рис. 4. Схема экспериментальной установки:

- 1 — лазер Nd:YAG, генерирующий вторую гармонику (532 нм);
- 2, 3 — зеркало; 4 — поляризатор; 5 — призма; 6 — x, y -пьезостол;
- 7 — образец; 8 — волоконно-оптический зонд; 9 — z -пьезостол;
- 10 — СБОМ-контроллер; 11 — ФЭУ; 12 — компьютер

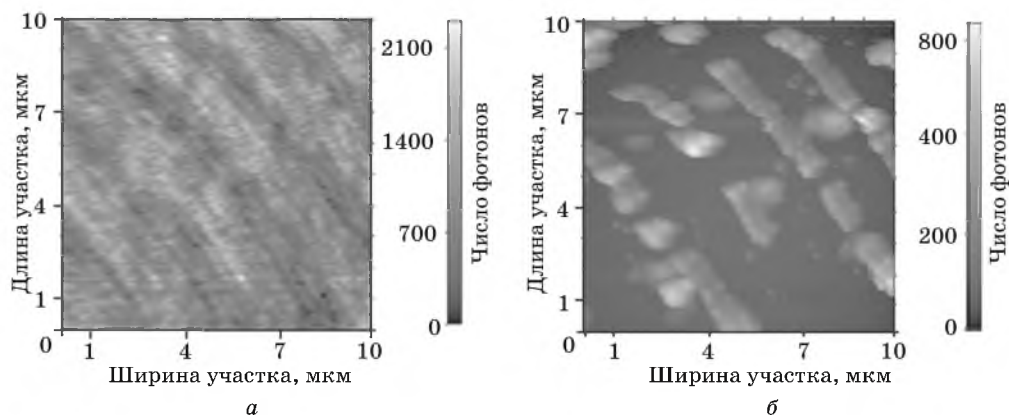


Рис. 5. Изображение 10×10 мкм, разрешение 256×256 точек, лазер Nd:YAG:
а — оптическое; б — топографическое

Приведенное топографическое изображение позволяет сделать вывод, что образец представляет собой решетку с периодом, примерно равным 2,7 мкм. При детальном рассмотрении на оптическом изображении видно чередование светлых и темных полос, причем светлые полосы, т. е. места на изображении с максимальной интенсивностью, соответствуют местам с меньшей высотой рельефа. Стоит также отметить, что топографическое изображение содержит прерывистые полосы, в то время как на оптическом изображении они сплошные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была осуществлена лазерная модификация тонких пленок золота пространственно-модулированным лазерным излучением. Проведены экспериментальные исследования металлической пленки золота методом сканирующей ближнепольной оптической микроскопии и методом атомно-силовой микроскопии.

При исследовании пленки золота методом зондовой микроскопии установлено, что в результате модификации пленок пространственно-модулированным лазерным излучением в виде интерференционной картины топография пленок приобретает вид решетки, соответствующей характеру интерференционной картины, или более сложный вид, зависящий от параметров лазерного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боков Ю. С. и др. // Электронная промышленность. 1994. № 7—8. С. 99—102.
2. Бродай И. Физические основы микротехнологии. М.: Мир, 1985. 496 с.
3. Асеев А. Л. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Новосибирск: СО РАН, 2004. 368 с.
4. Бобринецкий И. И., Корнеев Н. В., Неволин В. К. // Известия вузов. Электроника. 2001. № 3. С. 17—21.
5. Валиев В. Ф., Лукичев К. А., Орликовский А. А. // Нанотехнологии и материалы. 2005. № 1. С. 17—29.
6. Betzig E., Finn P. L., Weiner J. S. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 2484.

УДК 544.421.4

О. И. САЛЫЧИЦ, С. Е. ОРЕХОВА

КИНЕТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

К керамическим материалам, предназначенным для эксплуатации в качестве электроизоляторов в условиях термоциклирования, предъявляется ряд требований. Они должны быть прочными, иметь высокую плотность, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и высокое удельное объемное электросопротивление. Указанные свойства сочетает в себе керамика, полученная из магнезиевого алюмосиликата — кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Однако его применение ограничивают низкая плотность и высокая пористость, высокая температура (1300—1400 °С) и узкий интервал спекания.

Улучшение свойств керамического материала возможно при изменении условий процесса спекания и его исходного сырьевого состава. Модифицирование исходного материала кордиеритовой керамики оксидом цинка приводит к образованию в процессе его спекания цинковой шпинели ZnAl_2O_4 . В результате синтезированный керамический материал имеет более высокое электрическое сопротивление, более низкий ТКЛР $((1,5\text{--}2,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$, чем кордиерит $(4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$, полученный при такой же температуре обжига [1, 2].

Целью работы является изучение влияния модифицирующей добавки оксида цинка на кинетику фазообразования в исследуемой системе $(\text{MgO})\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез опытных композиций выполнен по стандартной методике изготовления керамики. Исследовались системы, состав которых меняли путем постепенной эквимолекулярной замены MgO на ZnO в составе $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ до полного выведения MgO из магнезийалюмосиликатного сырья. В качестве сырья использовали огнеупорную глину, тальк, технический глинозем и оксид цинка либо его гидрокарбонат $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$.

Опытные образцы получали методом полусухого прессования порошкообразных масс влажностью 7 % при давлении прессования 20—25 МПа. Процесс взаимодействия компонентов исследуемой системы изучали методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) в изотермических условиях. Изотермический обжиг образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2/1300 с программным управлением при температурах 1373, 1423 и 1473 К в течение 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Опытные образцы, помещенные на корундовую подложку, быстро вносили в электрическую печь, нагретую до температуры опыта, и выдерживали в течение заданного промежутка времени. После этого образцы извлекали из печи и закаливали до комнатной температуры на металлической подложке. Образец, внесенный в печь, в течение 2—3 мин принимал температуру печи. Погрешность в поддержании темпера-

туры в ходе эксперимента не превышала 0,5 К. При определении скорости фазообразования методом РФА условия получения рентгенограмм для всех образцов были одинаковыми. Использовался дифрактометр ДРОН-3 с CuK_α -излучением ($\lambda = 0,15417$ нм) и никелевым фильтром. При обработке экспериментальных данных в качестве критерия линейности полученных результатов использовали дисперсионное соотношение Фишера для уровня значимости $\beta = 0,05$ [3]. Объемное электрическое сопротивление измеряли на приборе тераомметр Е6-13А в интервале 600—20 °С через каждые 50 °С. Дифференциально-термический анализ (ДТА) составов проводили на дериватографе системы Paulic—Paulic—Erdey в условиях повышения температуры 20—1200 °С (скорость нагревания — 10 °С/мин; навеска образца ~ 1 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава образцов исследуемых материалов методом РФА показало, что все они содержат несколько кристаллических фаз. Установлено, что образцы с частичным замещением MgO на ZnO , полученные с разным цинксодержащим сырьевым компонентом, имеют качественно сходный фазовый состав. В составе обнаружены кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ низкотемпературной модификации, твердые растворы алюминатов типа шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$, ортосиликаты цинка Zn_2SiO_4 , различные модификации SiO_2 и незначительное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение температуры и продолжительности обжига исследуемых смесей приводит к увеличению интенсивности рентгеновских линий низкотемпературного кордиерита ($2\theta = 29,65$ град, $d = 0,3130$ нм) и твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ ($2\theta = 36,9$ град, $d = 0,2438$ нм). Полное эквимолекулярное замещение MgO на ZnO способствует образованию ZnAl_2O_4 и не приводит к образованию твердого раствора.

При проведении кинетических исследований за степень превращения α принимали отношение количества продукта (ZnAl_2O_4 , твердый раствор $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), образовавшегося к моменту времени t в текущем опыте, к количеству продукта, образовавшемуся при условии протекания реакции до конца. Процесс считали завершенным, если на дифрактограммах исследуемых образцов интенсивности пиков оставались неизменными при увеличении времени изотермической выдержки. Результаты эксперимента по определению зависимости $\alpha = f(t)$ приведены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, наиболее интенсивно процесс фазообразования при всех температурах протекает в течение первых 30—45 мин, затем он замедляется, постепенно приближаясь к завершению.

Известно [4], что образование низкотемпературного кордиерита проходит через стадию взаимодействия шпинели и кремнезема. Значительная скорость образования твердого раствора типа шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ (рис. 1, б) и формирование SiO_2 -кristобалита, обладающего высокой степенью дефектности кристаллической решетки, способствуют более интенсивному образованию низкотемпературного кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (рис. 1, а).

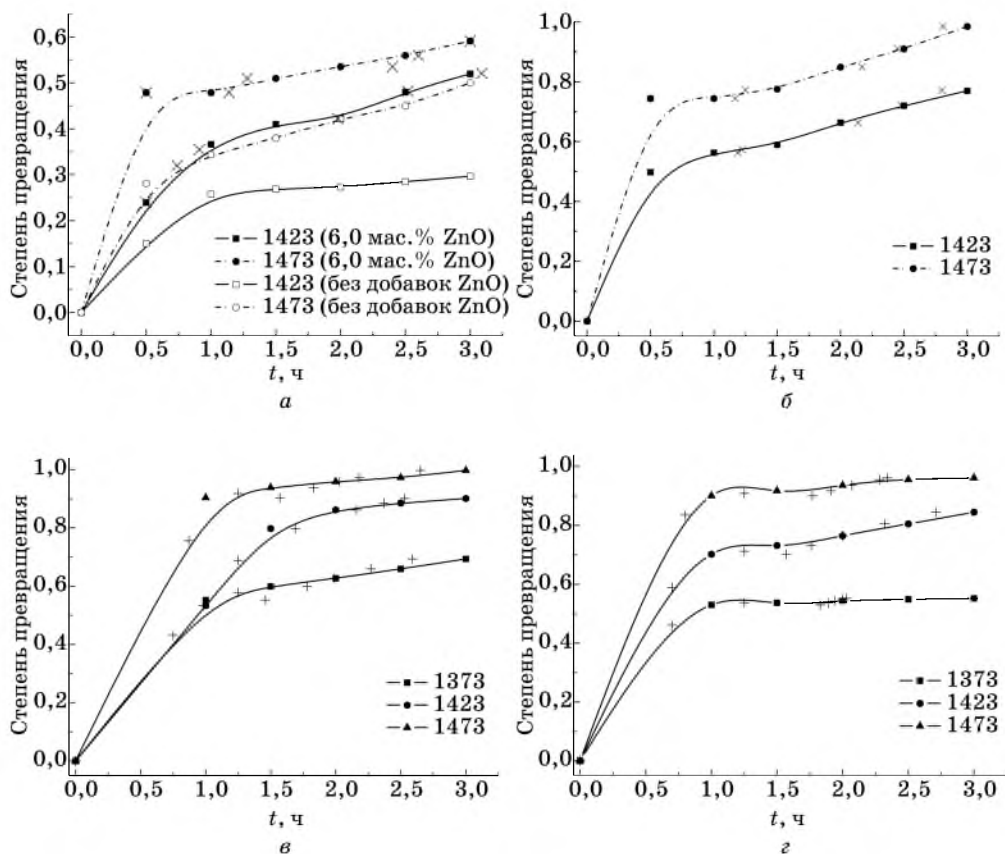


Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) от времени (t) при различных температурах (К) для продуктов:
 а — $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (6 масс. % ZnO), б — $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ (6 масс. % ZnO),
 в — ZnAl_2O_4 (21,5 масс. % ZnO), г — ZnAl_2O_4 (27,5 масс. % $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$).
 Линии — экспериментальные данные, × и + — расчет по уравнениям анти-Гинстлинга—Броунштейна и Гинстлинга—Броунштейна соответственно

Скорости протекания твердофазных реакций в смесях с различным исходным цинксодержащим компонентом (рис. 1, в и г) близки между собой, хотя при введении в сырьевой состав $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ скорость реакции больше, чем при использовании ZnO. Это обусловлено тем, что при медленном нагревании гидрокарбоната цинка образуется ZnO с более высокой реакционной способностью вследствие формирования его в активном переходном состоянии. Активное переходное состояние ZnO подтверждается данными ДТА.

Скорость образования ZnAl_2O_4 в исследуемых системах влияет на электрофизические свойства образцов (табл. 1). Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) образцов, полученных из сырья с ZnO, меньше, чем в случае образцов, полученных из смесей с $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ при одинаковом времени обжига.

Таблица 1

Значения ρ_V опытных образцов при 373 К, Ом · см.
Температура обжига образцов 1473 К

Время обжига, ч	Система $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$	Система $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$	Система $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$	
	без добавок	6 мас. % ZnO	21,5 мас. % ZnO	27,5 мас. % (ZnOH) $_2\text{CO}_3$
0,5	$2,30 \cdot 10^{10}$	$7,30 \cdot 10^{10}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$5,70 \cdot 10^{11}$
1,0	$3,28 \cdot 10^{10}$	$8,90 \cdot 10^{10}$	$1,14 \cdot 10^{11}$	$5,93 \cdot 10^{11}$
1,5	$3,40 \cdot 10^{10}$	$9,30 \cdot 10^{10}$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$6,10 \cdot 10^{11}$
2,0	$3,45 \cdot 10^{10}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$1,58 \cdot 10^{11}$	$6,30 \cdot 10^{11}$
2,5	$3,53 \cdot 10^{10}$	$1,30 \cdot 10^{11}$	$2,30 \cdot 10^{11}$	$6,35 \cdot 10^{11}$
3,0	$3,60 \cdot 10^{10}$	$1,50 \cdot 10^{11}$	$3,70 \cdot 10^{11}$	$6,50 \cdot 10^{11}$

Для обработки экспериментальных данных по кинетике фазообразования и выбора модели механизма протекающих процессов был использован ряд кинетических уравнений: Яндера, Дюнвальда—Вагнера, Гинстлинга—Броунштейна, Таммана и др., представленных в литературе [5—6].

Критерием применимости указанных кинетических уравнений для расчета констант скорости реакций в исследуемой системе являлась линейность зависимостей $F(\alpha) = f(t)$, где $F(\alpha)$ — функция степени превращения, t — время изотермического обжига. Установлено, что лучше всего кинетика образования цинковой шпинели в системе $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ описывается уравнением Гинстлинга—Броунштейна (1). Такой вывод сделан на основании использования дисперсионного соотношения Фишера, которое показало, что гипотеза линейности может быть принята во всем исследуемом интервале температур лишь для диффузионной модели Гинстлинга—Броунштейна. Для этой модели при всех температурах эксперимента расчетное значение дисперсионного соотношения Фишера оказалось меньшим табличного значения при определенном уровне значимости $\beta = 0,05$ [3]. Уравнение (1) основано на предположении о том, что лимитирующей стадией процесса образования новой фазы является односторонняя диффузия реагента через слой продукта в реакциях порошкообразных смесей, состоящих из сферических частиц [7]. В случае частичного эквимолекулярного замещения MgO на ZnO кинетика образования твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ описывается уравнением анти-Гинстлинга—Броунштейна (2), учитывающим противодиффузию частиц реагентов через слой продукта.

$$F_{\text{ГБ}}(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{\text{ГБ}}\tau, \quad (1)$$

$$F_{\text{АГБ}}(\alpha) = 1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{\text{АГБ}}\tau, \quad (2)$$

где α — степень превращения; τ — время изотермической выдержки, ч; $K_{\text{ГБ}}$ и $K_{\text{АГБ}}$ — константы уравнений Гинстлинга—Броунштейна и анти-Гинстлинга—Броунштейна.

Значения констант кинетических уравнений, полученных в результате обработки экспериментальных данных для различных температур, и энергий активации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы кинетических уравнений и энергии активации реакций образования ZnAl_2O_4 в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Температура, К	$K_{\text{АГВ}} \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	$K_{\text{ГВ}} \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$		$E_{\text{А}}, \text{кДж/моль}$		
	6,0 масс. % ZnO	21,5 масс. % ZnO	27,5 масс. % (ZnOH) ₂ CO ₃	6,0 масс. % ZnO	21,5 масс. % ZnO	27,5 масс. % (ZnOH) ₂ CO ₃
1373	1,03±0,3	2,13±0,5	3,20±0,4	282,30±5,0	271,50±10,0	226,50±2,0
1423	2,04±0,5	5,47±0,9	7,32±0,6			
1473	3,26±1,0	10,44±1,0	11,9±1,0			

Имеющиеся в этой области исследований литературные данные [7] и полученные нами характеристики позволяют считать возможным применение диффузионной модели для описания механизма фазообразования в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Поскольку синтез опытных образцов проводился преимущественно на основе природного сырья, можно предположить, что в начальном периоде обжига происходит разложение исходных сырьевых материалов. Разложение сопровождается выделением гидроксильных групп из кристаллической решетки каолинита и образованием метакаолинита и воды, а затем отдельных аморфизированных оксидов. Далее при более высоких температурах механизм реакции определяется диффузионным взаимодействием между продуктами разложения Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO .

Учитывая, что шпинели имеют упорядоченную кубическую гранецентрированную подрешетку ионов кислорода, а катионы частично распределены в решетке беспорядочно [7], можно предположить, что образование твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ происходит путем противодиффузии ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} , а ионы O^{2-} практически неподвижны, что соответствует модели анти-Гинстлинга—Броунштейна (2). Вследствие того, что кристаллические решетки Zn- и Mg-шпинелей относятся к одному типу, формирование твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$ значительно облегчается в присутствии образовавшегося в начальный период обжига ZnAl_2O_4 .

Давление насыщенного пара ZnO ($1,66 \cdot 10^{-5}$ атм при 1348 К) выше давления пара Al_2O_3 ($6,7 \cdot 10^{-9}$ атм при 2000 К) [8]. Поэтому образование ZnAl_2O_4 в системе $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ может происходить путем односторонней диффузии ионов Zn^{2+} и осложняться испарением ZnO и переносом его через газовую фазу. Поэтому можно считать, что образование ZnAl_2O_4 может происходить по двум схемам: 1) диффузия ионов Zn^{2+} и электронов к поверхности частиц Al_2O_3 с одновременным переносом кислорода через газовую фазу; 2) перенос газообразных Zn и O_2 к поверхности зерен Al_2O_3 вследствие большей летучести ZnO и наличия градиента концентраций цинка в газовой фазе в направлении уменьшения от поверхности ZnO к поверхности Al_2O_3 .

Описанные выше процессы могут протекать с одновременным участием как твердой и газообразной фаз, так и жидкой фазы, появляющейся в результате плавления легкоплавких примесей в глинистом веществе и оплавления зерен Al_2O_3 и SiO_2 . Поэтому расплав обогащается сложными кремне- и алюмоокислородными анионами $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{2-}$ и $[\text{Al}_m\text{O}_n]^{k-}$, при этом увеличиваются площадь поверхности соприкосновения между частицами и скорость диффузии, что несомненно интенсифицирует процесс спекания.

Таким образом, определены кинетические уравнения и энергии активации процессов фазообразования в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ для композиций с цинксодержащими компонентами ZnO и $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ в интервале температур изотермической выдержки 1373—1473 К. Установлено положительное влияние модифицирующей добавки ZnO на скорость образования низкотемпературного кордиерита и твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—ZnAl}_2\text{O}_4$, а также на свойства синтезированного материала. На основании литературных данных рассматриваются два возможных варианта механизма образования ZnAl_2O_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Салыщц О. И., Орехова С. Е. // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 3. С. 3—8.
2. Дятлова Е. М., Салыщц О. И. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганич. веществ. 2006. Вып. XIV. С. 91—94.
3. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ, 1970. 222 с.
4. Бессонов А. Ф., Бессонова Е. В. // Неорганические материалы. 1984. № 1. С. 92—96.
5. Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar B. N. // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. P. 379—382.
6. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
7. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 ч. М.: ИИЛ, 1963. Ч. 2. 275 с.
8. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.

УДК 546.41

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

ВЛИЯНИЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА НА СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Фосфаты кальция, благодаря своей биологической совместимости с тканями организма и способности стимулировать процессы остеогенеза, находят широкое применение в медицине для изготовления имплантатов и лекарственных препаратов, таких как «Остим-100», «Гидроксипол», «Кола-

пол», «Стимулосс», «Остеогенон», «Оссеопан» и др. [1—6]. Биоматериалы на основе гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ) обладают различной скоростью биорезорбции, т. е. способностью ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} выделяться в биологическую среду для последующего формирования новой костной ткани в течение определенного промежутка времени. Среди фосфатов кальция ГА является наименее растворимым (рПР 116,8) [6]; присутствие в биоматериалах на основе ГА более растворимых фосфатов кальция позволяет регулировать процесс их биорезорбции.

Целью данной работы было получение кальцийфосфатных биосовместимых материалов на основе геля ГА и наноструктурных порошков ГА и ТКФ; изучение их статической прочности, кажущейся прочности, а также процессов растворения в модельных средах — солянокислом буфере KCl/HCl и изотоническом растворе NaCl .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидроксиапатит синтезировали по разработанной нами методике [7—8] взаимодействием водных растворов хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («чда») и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («хч») при pH 10—11 и соотношении $\text{Ca} : \text{P}$ 1,67. Суспензию ГА высушивали на воздухе при 60 °С до постоянной массы с формированием монолитного ксерогеля [9]. Трикальцийфосфат получали осаждением водных растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («чда») и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при pH 7—8 и соотношении $\text{Ca} : \text{P}$ 1,50 [10]. Образующуюся суспензию ТКФ промывали 0,5 % водным раствором аммиака, отфильтровывали и высушивали на воздухе при 70 °С. Полученные ксерогели ГА и ТКФ растирали до порошка с размером частиц ≤ 63 мкм. Смеси порошков ГА и ТКФ с соотношением компонентов 80 : 20, 50 : 50, 30 : 70 (масс. %) готовили растиранием в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α 1,5405 Å); удельную поверхность определяли на анализаторе ASAP 2020 (США) методом БЭТ по адсорбции азота.

Кальцийфосфатные биосовместимые материалы получали смешиванием порошков ГА, ТКФ и геля ГА с различным содержанием ГА (4; 12 и 17 масс. %) при массовом соотношении порошок : гель 1 : 1 таким образом, чтобы в итоге получить композиционный материал с соотношением ГА и ТКФ 1) 80 : 20; 2) 70 : 30; 3) 50 : 50; 4) 30 : 70 масс. % (в пересчете на сухое вещество). Из полученной пластичной массы формовали кубики размером 1 см³, которые выдерживали на воздухе в течение суток до полного затвердевания. Статическую прочность кубиков определяли на измерителе прочности гранул ИПГ 1-М. Микроструктуру поверхности образцов анализировали с помощью оптического микроскопа MMB2300 KRUSS (Германия).

Растворимость образцов изучали «динамическим» методом [11]; для этого к 0,025 г порошка фосфата кальция (за вычетом содержания кристаллогидратной воды) либо растертого кальцийфосфатного биоматериала добавляли 15 см³ дистиллированной воды, выдерживали при комнатной температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 мин. Затем каждые 20 мин в полученные суспензии добавляли по 2 см³ буферного

раствора KCl / HCl с pH 2,2 до полного растворения фосфата кальция и измеряли значение pH на настольном pH-метре HI 221 (Румыния).

Для определения растворимости в изотоническом 0,9 % растворе хлорида натрия $NaCl$ с pH 5,6, порошки ГА, ТКФ и их смеси массой по 0,025 г помещали в 40 мл изотонического раствора, выдерживали при комнатной температуре и периодическом (1—2 раза в сутки) перемешивании. Количество ионов кальция Ca^{2+} , перешедших в раствор, определяли комплексометрическим титрованием трилоном Б с использованием индикатора «Эриохром черный Т» по известной методике [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные рентгеноаморфные порошки ГА и ТКФ прогревали при 800 °С в течение 5 ч для идентификации рентгенофазовым методом. На рентгенограммах термообработанных образцов ГА и ТКФ (рис. 1, а) четко видны основные пики, характерные для однофазных ГА (2θ 31,5861; 31,976; 32,755 град) и ТКФ (2θ 27,698; 30,922; 34,216 град).

Как видно из кривых распределения объема пор по эффективным радиусам (рис. 1, б), ГА обладает мезопористой структурой со средним размером пор 16 нм, а ТКФ — бипористой структурой со средними диаметрами пор 3 и 18 нм. Согласно данным БЭТ-анализа, при одинаковой степени дисперсности удельная поверхность порошка ТКФ составляет 53 м²/г и приблизительно в 2 раза меньше, чем ГА (127 м²/г). Естественно, удельная поверхность смеси ГА : ТКФ возрастает с увеличением содержания ГА: от 94 м²/г для ГА : ТКФ 30 : 70 и до 110 м²/г для ГА : ТКФ 50 : 50.

Путем смешивания порошков ГА и ТКФ с гелем ГА были получены кальцийфосфатные материалы, различающиеся содержанием фаз ГА и ТКФ. Эти материалы обладали значительной пористостью (рис. 2) и характеризовались кажущейся плотностью 1,1—1,4 г/см³ (таблица). Объемная усадка об-

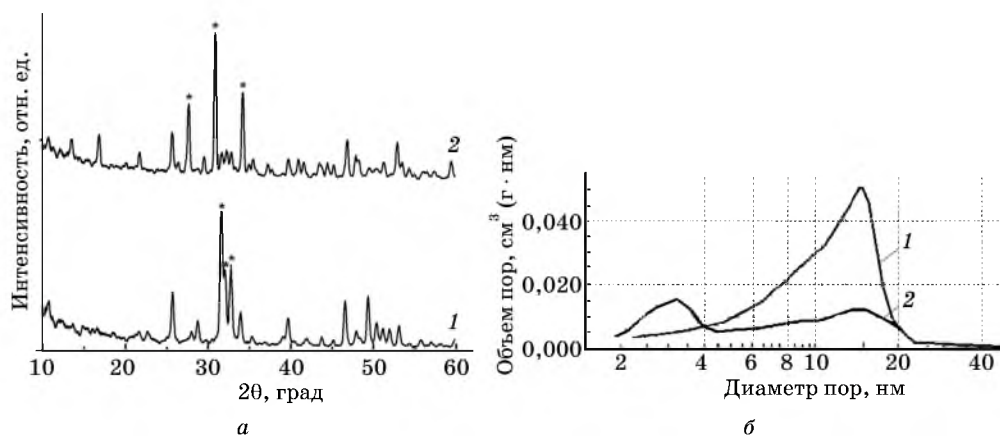


Рис. 1. Рентгенограммы (а) образцов, прогретых при 800 °С, и кривые распределения объема нанопор по радиусам (б) образцов, высушенных при 60—70 °С:
1 — ГА; 2 — ТКФ

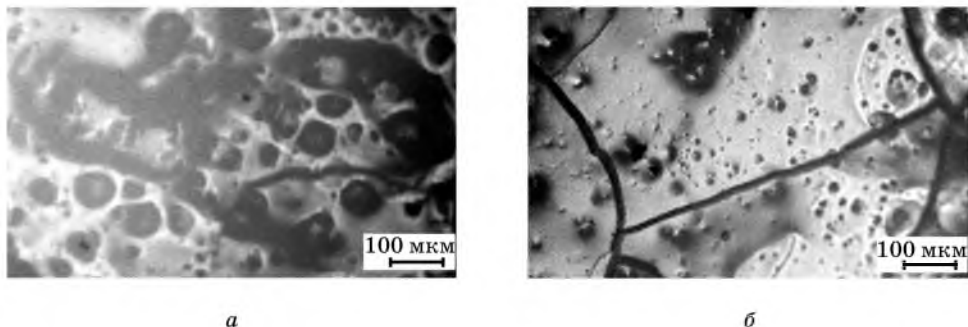


Рис. 2. Изображения поверхности биоматериалов на основе ГА (а) и смеси ГА : ТКФ 50 : 50 (б)

разцов при твердении достигала 15—39 %, причем наибольшая усадка была характерна для кальцийфосфатных материалов, полученных при использовании геля с наибольшим содержанием ГА (17 масс. %).

Состав, степень усадки и кажущаяся плотность кальцийфосфатных материалов, полученных при использовании геля с разным содержанием ГА

Состав кальцийфосфатных материалов		Содержание ГА в геле, масс. %					
		4		12		17	
ГА	ТКФ	Усадка, об. %	ρ , г/см ³	Усадка, об. %	ρ , г/см ³	Усадка, об. %	ρ , г/см ³
100	—	18	1,2	25	1,0	33	1,1
80	20	17	1,1	31	1,2	28	1,1
70	30	17	1,1	30	1,3	33	1,2
50	50	17	1,1	29	1,4	36	1,2
30	70	15	1,3	39	1,3	37	1,2

Статическая прочность образцов составляла от 0,5 до 2,7 МПа в зависимости от содержания ГА в геле и количества добавленного ТКФ. Наиболее прочными были образцы, полученные при использовании геля с наибольшим содержанием ГА (17 масс. %); их прочность составляла 1,6—2,7 МПа. Вероятно, при повышении доли ГА, введенного в материал в форме геля, прочность возрастала вследствие увеличения доли сильно гидратированных частиц ГА, входящих в состав геля. Образцы, полученные смешиванием порошка ГА с гелем, содержащим 12 масс. % ГА, характеризовались значениями прочности 1,9 МПа, которая снижалась при введении ТКФ и составляла 1,3 МПа — для ГА : ТКФ 80 : 20, 1,0 МПа — для ГА : ТКФ 50 : 50 и 0,5 МПа — для ГА : ТКФ 30 : 70.

При добавлении 8 см³ солянокислого буфера к водной суспензии ГА (0,025 г порошка в 15 см³ дистиллированной воды) значение pH снижалось от 6,8 до 5,5 (рис. 3, а, кривая 1) и происходило его частичное растворение с образованием октакальцийфосфата [6, 13]:

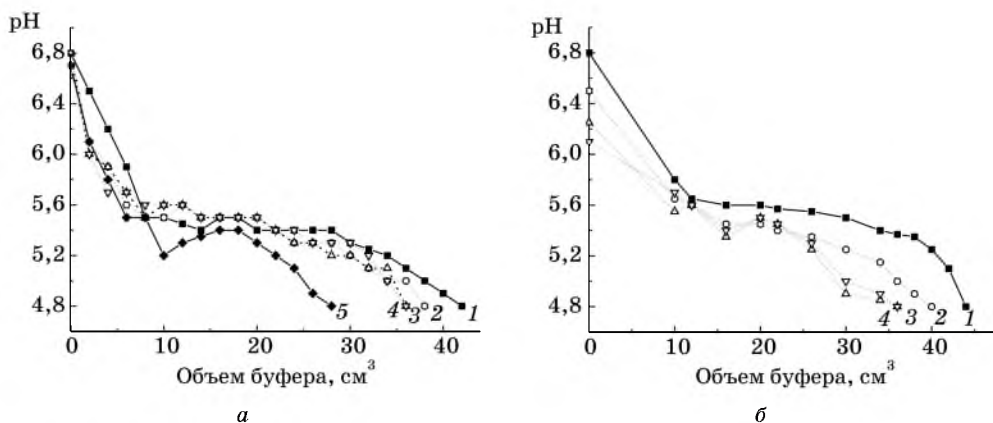
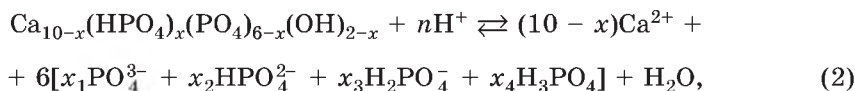


Рис. 3. Зависимость величины pH от объема солянокислого буфера, добавляемого к суспензии индивидуальных ГА, ТКФ или их смесей (0,025 г порошка в 15 см³ воды) (а) и кальцийфосфатных композитов (б): 1 — ГА; 2 — ГА : ТКФ 80 : 20; 3 — ГА : ТКФ 50 : 50; 4 — ГА : ТКФ 30 : 70; 5 — ТКФ



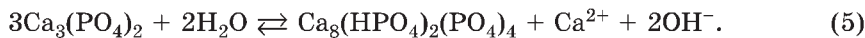
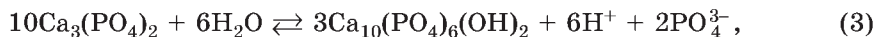
При дальнейшем добавлении 20 см³ солянокислого буфера величина pH практически не изменялась, вероятно, за счет образования нестехиометрического ГА формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$) и протекания реакций [14]:



где n — число протонов, пошедшее на растворение 1 эквивалента ГА; x_i — мольная доля различных форм фосфатов ($i = 1-4$).

Последующее добавление 14 см³ буфера приводило к постепенному снижению pH до 4,8, при котором ГА полностью растворялся.

Для ТКФ в аналогичных условиях при добавлении 8 см³ солянокислого буфера к его водной суспензии значение pH также снижалось (рис. 3, а, кривая 5) до 5,5. Последующее добавление буфера приводило к снижению pH до 5,2, а затем к некоторому его повышению, что может быть связано не только с растворением ТКФ, но и с его частичным гидролизом, сопровождающимся образованием ряда промежуточных соединений [4, 6, 14]:



При дальнейшем добавлении буфера значение pH снижалось до 4,8, и ТКФ полностью растворялся.

Механические смеси ГА : ТКФ (80 : 20; 50 : 50; 30 : 70) массой 0,025 г, также как и индивидуальные ГА и ТКФ, полностью растворялись при pH 4,8 и добавлении 36—38 см³ солянокислого буфера (рис. 3, а, кривые 2—4). Поскольку кривые растворения смеси ГА : ТКФ и индивидуального ГА практически совпадают друг с другом, можно предположить, что процесс определяется в основном растворением ГА.

Кальцийфосфатные композиты в аналогичных условиях при добавлении солянокислого буфера растворялись подобным образом (рис. 3, б), однако исходное значение pH водных суспензий было различным и затрачивалось немного больше буфера.

Растворение порошков фосфатов кальция в изотоническом 0,9%-ном растворе NaCl сопровождалось повышением значения pH в первые сутки от 5,6 до 7,5, 7,4 и 7,2 для ГА, смеси ГА : ТКФ и ТКФ соответственно. На протяжении последующих суток значение pH практически не изменялось. Концентрация ионов кальция, перешедших в изотонический раствор на протяжении от 1 ч до 34 сут, повышалась (рис. 4) для ГА от 0,09 до 0,23 ммоль/дм³, смеси ГА : ТКФ от 0,14—0,28 до 0,32—0,42 ммоль/дм³ и ТКФ от 0,28 до 0,46 ммоль/дм³. При этом переход ионов кальция из ГА в раствор происходил на протяжении 5 сут, затем наступало насыщение и концентрация ионов кальция на протяжении последующих 29 сут практически не изменялась (рис. 4, кривая 1).

Из данных рис. 4 (кривая 5) следует, что растворение ТКФ в изотоническом растворе проходит в две стадии. На протяжении первых 5 сут наблюдается быстрое увеличение концентрации ионов кальция по закону, близкому к логарифмическому (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,986$). На второй, более продолжительной стадии (до 34 сут), количество ионов кальция, перешедших в раствор, возрастает практически линейно ($R^2 = 0,999$). Соответ-

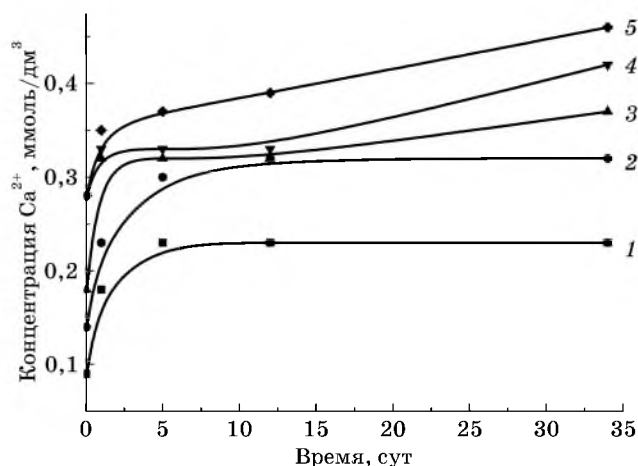


Рис. 4. Изменение концентрации ионов кальция в изотоническом 0,9%-ном растворе NaCl:
1 — ГА; 2 — ГА : ТКФ 80 : 20; 3 — ГА : ТКФ 50 : 50;
4 — ГА : ТКФ 30 : 70; 5 — ТКФ

венно, в случае смесей ГА : ТКФ также имеет место возрастание концентрации ионов кальция вследствие частичного растворения ТКФ.

Отрицательный логарифм произведения растворимости (рПР), рассчитанный на основании данных, приведенных на рис. 4, для ГА составляет 68, а для ТКФ — 17, в то время как по литературным данным рПР ГА в воде равно 117, ТКФ — 29 [4, 6], что приблизительно в 1,7 раза выше. Более высокая растворимость порошков наноструктурных фосфатов, не подвергшихся термообработке, предположительно, может быть связана с их высокой удельной поверхностью и может обуславливать их биоактивность и способность к биорезорбции. Необходимо отметить, что при растворении ТКФ равновесие не наступает в течение 34 сут, поэтому растворимость как ТКФ, так и смесей ТКФ : ГА может быть выше, чем следует из данных рис. 4 (кривые 3—5).

ВЫВОДЫ

1. С использованием порошков фосфатов кальция (ГА и ТКФ) и геля ГА (4; 12; 17 масс. %) получены кальцийфосфатные материалы с кажущейся плотностью 1,1—1,4 г/см³ и статической прочностью 0,5—2,7 МПа в зависимости от соотношения ГА : ТКФ (80 : 20; 70 : 30; 50 : 50; 30 : 70). Наиболее прочными являются образцы, полученные при использовании геля с наибольшим содержанием ГА (17 масс. %).

2. Установлено, что процесс растворения порошков фосфатов кальция в модельных средах (солянокислый буфер, изотонический раствор) протекает в несколько стадий, что подтверждается немонотонным изменением рН растворов. Не подвергавшиеся термообработке наноструктурные порошки ГА и ТКФ имеют значения рПР в изотоническом растворе в 1,7 раз ниже значений, приводимых в литературе для аналогичных фосфатов. Повышенная растворимость наноструктурных материалов на основе ГА и ТКФ позволяет прогнозировать их высокую биоактивность и возможность создания на их основе биорезорбируемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цубер В. К., Лесникович Л. А., Трофимова И. В. и др. // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 2004. № 1. С. 21—25.
2. Лесникович Л. А., Цубер В. К., Трофимова И. В. и др. // Наука и инновации. 2003. № 5—6. С. 75—82.
3. Цубер В. К., Лесникович Л. А., Кулак А. И. и др. // Химико-фармацевтический журн. 2006. № 8. С. 48—51.
4. Dorozhkin S. V. // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 3028—3057.
5. Driessens F. C. M., Boltong M. G., Maeyer E. A. P. et al. // Biomaterials. 2002. Vol. 23. P. 4011—4017.
6. Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. // Рос. хим. журн. 2004. № 4. С. 52—64.
7. Лесникович Л. А., Кулак А. И., Трофимова И. В. и др. Пат. РБ № 2302. Способ получения порошка гидроксиапатита, опубл. 30.09.98.
8. Лесникович Л. А., Трофимова И. В., Ильющенко А. Ф. и др. // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 1999. № 1. С. 15—19.
9. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, 1987. 216 с.

10. Крутько В. К., Кулак А. И., Лесникович Л. А. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77, № 3. С. 336—342.
11. Ковалева Е. С., Кузнецов А. В., Соин А. В. и др. // Доклады АН. 2005. Т. 45, № 1. С. 61—64.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. С. 172—173.
13. Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 899—916.
14. Mafe S., Manzanares J. A., Reiss H. et al. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 861—866.

УДК 541.145

С. А. УЛАСЕВИЧ, Е. В. СКОРЬ, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,
Н. А. БЕЛЯСОВА, Д. В. СВИРИДОВ

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Интерес к фотокаталитическим системам на основе полупроводниковых оксидов во многом связан с возможностью создания новых высокоэффективных технологий дезинфекции водных сред. Для дезинфекции традиционно используют ультрафиолетовое (УФ) излучение, а также ряд химических средств (хлорсодержащие и фенолсодержащие препараты, др.). В то же время перечисленные антимикробные агенты имеют немало недостатков: УФ-излучение характеризуется низкой проникающей способностью, хлор- и фенолсодержащие препараты нестабильны, взаимодействуют с обрабатываемыми материалами, а их длительное использование может привести к искусственному отбору устойчивых форм микроорганизмов. Фотокаталитические системы на основе пленок диоксида титана представляют собой альтернативу существующим методам дезинфекции и стерилизации. Диоксид титана не только является перспективным фотокатализатором для деструкции токсичных органических и неорганических соединений в условиях, исключающих возможность образования ксенобиотических побочных продуктов, но также обеспечивает эффективное фотоиндуцированное (т. е. безреагентное) уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях действия мягкого ультрафиолета [1]. Цель настоящей работы — изучение возможности повышения патофизиологической активности пленочных фотокатализаторов на основе наноструктурного диоксида титана по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям за счет промотирования наночастицами серебра.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованные в работе наноструктурные пленки TiO_2 были получены напылением водного коллоида TiO_2 на горячую (~ 200 °С) подложку (глазурированная керамическая плитка) с последующим прогревом при 450 °С на

воздухе в течение полутора часов. Для предупреждения термодиффузии компонентов глазури в фотокаталитическое покрытие на поверхность подложки наносили подслои SiO_2 распылением водного силиказоля. Толщина пленок TiO_2 определена из спектров обратного резерфордовского рассеяния, составляла ~ 200 нм.

Серебро на поверхность TiO_2 осаждали фотокаталитически из 10^{-5} М раствора Ag_2SO_4 . Поверхностная концентрация серебра, по данным спектроскопии обратного резерфордовского рассеяния, составляла $\sim 2 \times 10^{15}$ ат/см². Средний размер частиц, по результатам просвечивающей электронной микроскопии, составлял $\sim 2,5$ нм.

Для оценки фотокаталитической активности исследуемых пленок использовали реакцию фотоокисления красителя Родамин 6Ж в водном растворе (концентрация красителя 5×10^{-6} М). Источником облучения служила линия 365 нм ртутной лампы (интенсивность облучения ~ 15 мВт · см⁻²). В качестве меры фотокаталитической активности использовали величину относительного падения концентрации красителя, определяемую фотометрически после первых пяти минут облучения.

Фотоэлектрохимические исследования выполняли в потенциостатических условиях с использованием в качестве электролита 0,25 М Na_2SO_4 с добавкой 0,1 М CH_3COONa , играющего роль акцептора дырок. Рабочие электроды представляли собой пленки фотокатализаторов, нанесенные на ИТО. Для определения эффективности фотогенерации супероксид-ионов (I_s) образцы фотокатализаторов облучали под тонким слоем воды, после чего в ячейку вводили водный раствор тетранитрометана, являющегося селективным акцептором $\bullet\text{O}_2^-$ [2]. Количество образующегося $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ определяли фотометрически на длине волны 350 нм.

В работе использованы культуры бактерий из коллекции микроорганизмов кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ; их характеристики приведены в табл. 1.

Для определения чувствительности тест-культур к ультрафиолету и действию фотокатализатора использовали специально сконструированные ячейки в виде пластиковых цилиндров диаметром 10 мм, которые прикрепляли к поверхности керамической плитки с нанесенным на нее покрытием с помощью расплавленного 1 % геля агар-агара. Площадь дна ячейки составляла 0,75 см². В камеры вносили по 900 мкл разведенной в физиологическом растворе бактериальной суспензии (концентрация клеток составляла 10^5 — 10^6 КОЕ/см³) и облучали УФ-излучением. Через определенные промежутки времени отбирали

Таблица 1

Свойства бактериальных тест-культур

Бактерии	Отличительные особенности
<i>Escherichia coli</i> K-12 HfrH	Грамотрицательные палочковидные факультативно-анаэробные энтеробактерии, способные переключать метаболизм с аэробного дыхания на брожение
<i>Bacillus subtilis</i>	Грамположительные палочковидные облигатно-аэробные крупные почвенные бактерии. Способны к формированию терморезистентных эндоспор

пробы клеточных суспензий, разводили в физиологическом растворе и высевали на питательный агар (*E. coli*) или в пептонно-дрожжевую среду М17 (*B. subtilis*). Контрольными образцами служили аналогичным образом подготовленные и облученные суспензии тест-культур в ячейках без фотокатализатора. Все эксперименты осуществляли при свете красной лампы, чтобы исключить явления фотореактивации УФ-повреждений ДНК. Мерой антимикробной активности являлся фактор редукции, рассчитанный по формуле:

$$RF = C_c / C,$$

где C — концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения в контакте с фотокатализатором, C_c — концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения в случае контрольного образца (керамическая подложка).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования антимикробной активности рассматриваемых фотокатализаторов в условиях УФ-облучения по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям обобщены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о резком повышении патофизиологического действия УФ-излучения в присутствии фотокатализаторов TiO_2 и TiO_2 / Ag : фактор редукции для клеток в экспериментальных суспензиях во всех случаях оказывается значительно выше единицы. При этом модифицирование поверхности диоксид-титанового фотокатализатора наночастицами серебра приводит к значительному снижению выживаемости микроорганизмов и повышению активности фотокатализатора в реакции окисления органических веществ (табл. 2). Высокая бактерицидная активность фотокатализаторов TiO_2 / Ag обусловлена высоким выходом как фотодырок и гидроксильных радикалов в анодной фотокаталитической реакции (об этом свидетельствуют результаты фотоэлектрохимических измерений), так и супероксид-ионов, генерируемых в катодной фотокаталитической реакции (табл. 2). Следует отметить, что в контрольных экспериментах было подтверждено отсутствие у исследованных образцов значимой темновой бактерицидной активности. В этих опытах продолжительность контакта с клеточной суспензией составляла 10 мин, что соответствовало продолжительности фотокаталитического эксперимента.

Обращает на себя внимание более низкая выживаемость грамотрицательных бактерий *E. coli* по сравнению с грамположительными *B. subtilis* (в первом случае значение RF в ~ 2 раза выше). Еще более выражено различие в выживаемости грамотрицательных и грамположительных бактерий для диоксид-титанового фотокатализатора, модифицированного наночастицами серебра: так, значение RF достигает 37,4 в случае *E. coli* и 25,2 в случае *B. subtilis* (табл. 2).

Выполненные ранее исследования фотобиоцидных свойств диоксида титана с использованием штаммов кишечной палочки в качестве тестовой культуры показали, что динамика процесса гибели *E. coli* при УФ-облучении на поверхности TiO_2 -пленок включает две стадии: «медленную», связанную с накоплением повреждений в клеточной стенке, и «быструю», соответствующую нарушению целостности плазматической мембраны [3]. Поскольку

Таблица 2

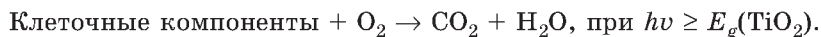
Значения фотоактивности (Y), фототока насыщения (i_a),
выхода супероксид-ионов (I_s), а также фактора редукции (RF)
для фотокатализаторов TiO_2 и TiO_2/Ag

Фотокатализатор	Y	i_a , $mA\ cm^{-2}$	I_s , cm^{-2}	RF	
				<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>
TiO_2	0,19	0,11	$1,5 \times 10^{15}$	23,4	13,0
TiO_2/Ag	0,33	0,21	$2,1 \times 10^{15}$	37,4	25,2

основной мишенью при этом является поверхность клеточных структур, можно ожидать, что грамположительные бактерии окажутся более устойчивыми к действию активных форм кислорода, так как над их плазматической мембраной имеется толстый каркас (~ 40 нм), включающий не менее 40 слоев муреина, упрочненных межцепочечными пептидными мостиками и молекулами тейхоевых кислот. Клеточная стенка грамотрицательных бактерий *E. coli* содержит лишь один тонкий (~ 2 нм) слой муреина и наружную мембрану, состоящую из липополисахаридов, фосфолипидов и белков. В работе [4] было показано, что фотокаталитическая инактивация микроорганизмов приводит к заметному снижению концентрации липидов в клеточных стенках, в то время как концентрация пептидогликана практически не изменяется. Это позволяет сделать вывод о том, что пептидогликановый каркас грамположительных бактерий менее уязвим для активных форм кислорода, чем внешняя мембрана кишечной палочки, основу которой составляют полярные липиды. Таким образом, проникновение активных форм кислорода (прежде всего, гидроксильных радикалов [5]) через клеточные стенки бактерий к основной мишени — плазматической мембране должно облегчаться в случае грамотрицательных бактерий *E. coli* и во многом затрудняться в случае грамположительных бактерий *B. subtilis*.

На рис. 1 а, б представлены микроскопические изображения анаэробных грамотрицательных микроорганизмов *E. coli* до и после облучения. В случае этих микроорганизмов уничтожение бактерии начинается с разрушения внешней мембраны, что создает условия для дальнейшего окисления липидной мембраны. В свою очередь, структурная и функциональная дезорганизация цитоплазматической мембраны вследствие окисления липидов ведет к клеточной смерти. Кроме того, в ходе фотокаталитических процессов, протекающих на поверхности пленок TiO_2 при актиничном облучении, могут разлагаться липосахариды, которые являются пирогенными компонентами клеточной стенки *E. coli*.

При больших экспозициях наблюдается уменьшение концентрации микроорганизмов на поверхности диоксида титана, что является результатом постепенной фотокаталитической минерализации клеточных структур под действием УФ-излучения в соответствии со схемой:



Приведенные на рис. 1 в, г электронно-микроскопические изображения *B. subtilis* до и после облучения позволяют проследить за деградацией этих

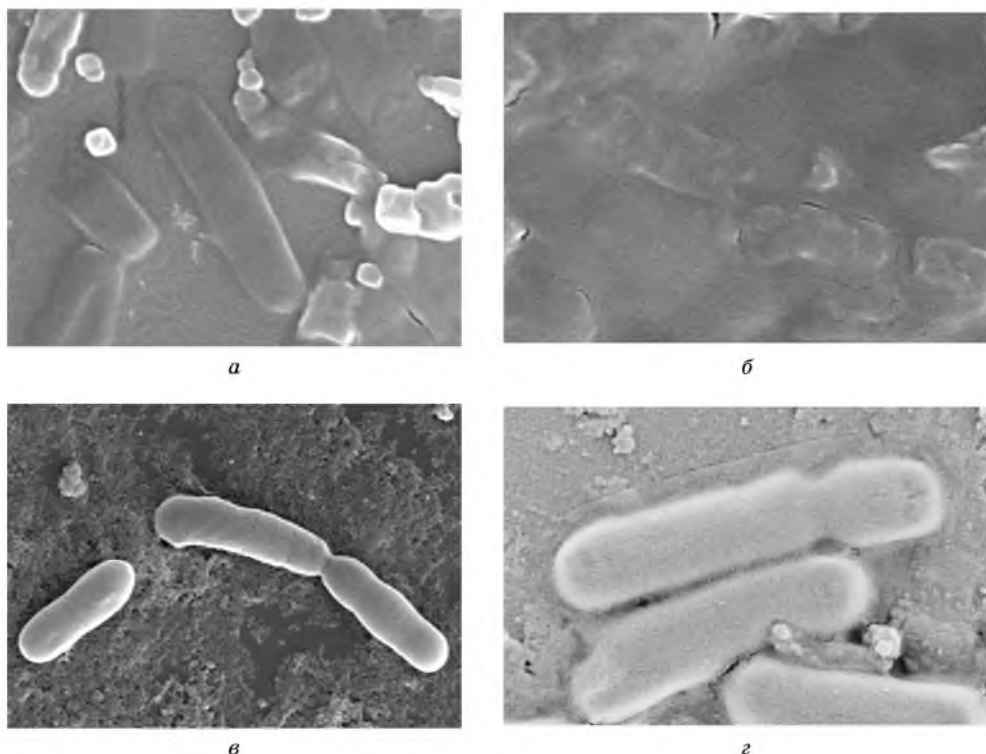


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения бактерий *E. coli* (а, б) и *B. subtilis* (в, г) на пленке TiO_2 до УФ-облучения (а, в) и после УФ-облучения в течение 2 ч (б, г)

микроорганизмов. Бактерии *B. subtilis*, представляющие собой вытянутые палочки длиной 2—3 мкм и шириной до 1 мкм, имеют, как уже отмечалось выше, толстую малопористую оболочку. Как видно из рис. 1, они более устойчивы по отношению к фотокаталитической деструкции клеточных структур, поскольку в отличие от грамотрицательных *E. coli* для их полной минерализации требуются существенно большие экспозиции, однако уже после 2 часов облучения можно заметить, что их клеточная стенка оказывается в значительной степени разрушенной вследствие действия активных форм кислорода. Отметим, что инактивация бактерий *E. coli* и *B. subtilis* в присутствии диоксид-титанового фотокатализатора протекает практически полностью за первые 5—10 мин облучения, а дальнейшее разрушение клеточных структур при больших экспозициях носит постлетальный характер. Также необходимо подчеркнуть, что полной минерализации, как в случае грамотрицательных *E. coli*, так и грамположительных *B. subtilis* бактерий, нельзя добиться исключительно действием УФ-излучения (то есть без использования фотокатализатора). Так, в отсутствие фотокаталитического покрытия видимых повреждений клеточной стенки не наблюдается даже после суточного облучения указанных культур, хотя все бактерии уже инактивированы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фотобиоцидных свойств тонких пленок диоксида титана по отношению к модельным микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* показало, что процесс фотокаталитической дезактивации протекает в 15—30 раз более активно по сравнению с фотохимической дезинфекцией в отсутствие пленок. Проведенные исследования позволяют заключить, что фотокаталитически активные покрытия в виде наноструктурных пленок TiO_2 , модифицированных малыми количествами фотоосажденного серебра (1—2 расчетных монослоя), способны радикальным образом повысить бактерицидную активность ультрафиолетового облучения, что дает основание рассматривать их в качестве перспективных дезинфицирующих систем. Установлено, что дезактивация клеток происходит уже при малых дозах облучения (минуты), в то время как разрушение клеточных стенок под действием активных кислородсодержащих частиц ($OH^\bullet$, O_2^- , H_2O_2), генерируемых в фотокаталитическом процессе, требует на порядок больших экспозиций. Показано, что для наноструктурных пленок диоксида титана характерна более высокая фотобиоцидная активность по отношению к грамотрицательным микроорганизмам, чем к грамположительным, что обусловлено толщиной и особенностями строения их клеточных стенок.

Работа была поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант Х07М-175).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn K. P. // Chemosphere. 2003. Vol. 53. P. 71—77.
2. Ishibashi K. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 4934—4938.
3. Lu Z. X. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 8765—8768.
4. Sunada K. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. Vol. 156. P. 227—233.
5. Скорб Е. В. // Доклады АН Беларуси. 2007. № 3. С. 62—66.

УДК 66.097.3

И. М. ЖАРСКИЙ, С. Е. ОРЕХОВА,
И. И. КУРИЛО, И. Л. ЖУКОВА

РЕГЕНЕРАЦИЯ V_2O_5 ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ванадиевые катализаторы (ВК) используются при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 . В Республике Беларусь основным потребителем ВК является ОАО «Гродно Азот». Ежегодная потребность этого предприятия в катализаторах типа сульфованадата на силикагеле (СВС—5, марка А), содержащих около 6—10 масс. % V_2O_5 , составляет порядка 100 т.

Со временем катализаторы дезактивируются и подлежат замене. Отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) могут быть подвергнуты регенерации с целью их повторного использования или переработке с целью извлечения V_2O_5 и других компонентов

Извлечение ценных компонентов из ОВК актуально и целесообразно как с точки зрения экономики, так и экологии. На территории Республики Беларусь отсутствуют производства, занимающиеся регенерацией и утилизацией ОВК, и их вывозят на переработку в РФ за счет собственных средств предприятий. При этом за счет переработки ОВК можно получать порядка 1—2 т чистого V_2O_5 в год. Высокая токсичность и растворимость соединений ванадия, долгосрочное хранение ОВК перед вывозом на утилизацию без соблюдения технологических требований создают возможность вторичного загрязнения окружающей среды.

Цель работы — изучение возможности выделения V_2O_5 в результате комплексной переработки ОВК типа сульфованадата на силикагеле.

В литературе имеются данные по переработке ОВК с целью их регенерации и утилизации [1]. Выбор способа переработки ОВК зависит от первоначального состава ванадиевых катализаторов, так как выделение каждого компонента из ОВК представляет, как правило, самостоятельную задачу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали V_2O_5 («хч») и предварительно измельченные образцы ОВК. Катализатор измельчали на планетарной мельнице Pulverisette-6 (изготовитель — компания FRISH) при отношении массы катализатора к массе стальных шаров 1 : 2,5; диаметр шаров составлял 10 и 20 мм, при отношении их количества 13 : 1; время помола — 30 с. Размеры частиц находились в пределах 300—1000 нм. Удельная поверхность исследуемых образцов, определенная низкотемпературным методом измерения поверхности (БЭТ) с использованием газообразного азота на приборе NOVA 2200 с погрешностью 10 %, составляла 40 м²/г.

Растворимость V_2O_5 и ОВК определяли гравиметрически по относительному изменению массы навески. Содержание ванадия в растворах выщелачивания определяли титриметрически. Анализ элементного состава ОВК и твердых остатков после выщелачивания проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201, с точностью 0,5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава ОВК, применяемых в РБ, показал, что в различных производствах используются одинаковые по основным, но различающиеся по сопутствующим компонентам катализаторы.

Усредненный химический состав используемого на ОАО «Гродно Азот» ОВК определен методом EDX. В пересчете на оксиды он представлен следующим образом, масс. %: SiO_2 — 40,43; SO_3 — 25,47; K_2O — 10,95; V_2O_5 — 7,49; Na_2O — 2,71; FeO — 0,74; ZnO — 0,68; Al_2O_3 — 0,64; CuO — 0,41; CaO — 0,17; остальное — С. По результатам анализа установлено, что содержание V_2O_5 в исследованных образцах ОВК варьируется от 7,5 до 10,5 масс. %. Рентгенофа-

зовый анализ показал, что в состав ОВК входят: α -кварц, а также сульфаты, полисульфаты и ванадаты вышеперечисленных металлов. Частично восстановленный ванадий находится в виде сульфата ванадила $VOSO_4$.

Из-за наличия в составе ОВК ряда соединений, сильно различающихся по своей растворимости в воде, для переработки ОВК был выбран гидрометаллургический метод, включающий в себя две стадии: 1) выщелачивание соединений ванадия и других водорастворимых компонентов из ОВК; 2) регенерацию V_2O_5 из растворов выщелачивания. Применение гидрометаллургического метода позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация — изготовление ВК».

Известно, что V_2O_5 мало растворим в воде, поэтому для оптимизации стадии выщелачивания были изучены особенности процесса растворения V_2O_5 и ОВК в кислых водных растворах.

Растворимость ОВК в воде при соотношении твердой и жидкой фазы $T : Ж = 1 : 200$ составляет $2,5—3,0$ г/дм³ при $20^\circ C$ (рН раствора равен 1,37) и $2,8—3,1$ г/дм³ при $90^\circ C$. Степень извлечения ванадия составляет 80—95 %. При низких значениях рН более вероятным ванадийсодержащим продуктом в растворе является ион VO_2^+ и десятиядерное соединение $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$, содержание которого возрастает по мере увеличения рН. Увеличение рН способствует образованию новых форм ванадиевой кислоты, протонированных в различной степени [2].

Высокая растворимость ОВК в воде (50—60 % от исходной массы) по сравнению с V_2O_5 объясняется наличием в составе ОВК хорошо растворимых сульфатов и полисульфатов натрия, калия и других металлов, входящих в состав ОВК. Основным компонентом твердого остатка после выщелачивания является нерастворимый в воде и растворах серной кислоты SiO_2 . Наличие в отработанном катализаторе дисульфатов приводит при его растворении к образованию серной кислоты, присутствие которой способствует переходу в раствор сульфата ванадила и в незначительных количествах V_2O_5 .

Для определения минимального объема растворителя, при котором достигается наиболее рациональное соотношение «водопотребление — извлечение V_2O_5 », изучена растворимость ОВК в воде при различном соотношении твердой и жидкой фаз. Установлено, что изменение соотношения $T : Ж$ значительно влияет на растворимость только в интервале $1 : 2 — 1 : 5$. При дальнейшем увеличении объема воды растворимость возрастает незначительно. Так, с изменением соотношения $T : Ж$ от $1 : 5$ до $1 : 50$ растворимость увеличивается только на 10 %. При дальнейшем увеличении объема воды до $1 : 1000$ растворимость практически не изменяется. Из полученных результатов следует, что однократная промывка навески ОВК водой хотя и эффективна, однако полного извлечения V_2O_5 не происходит.

Соединения ванадия(III, IV) значительно лучше растворяются в кислых водных растворах по сравнению с соединениями ванадия(V). Поэтому с целью увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов из ОВК были изучены процессы восстановительного выщелачивания в кислой среде. В качестве восстановителей использовались растворы сульфита, тиосульфата натрия, солей гидразина, щавелевой кислоты и восстановители природного происхождения (целлюлоза, древесные опилки).

В результате проведенных исследований установлено, что максимальный рост растворимости V_2O_5 (повышенная в 4,5 раза по сравнению с растворимостью в воде) наблюдается при использовании в качестве восстановителя растворов солей гидразина. Растворимость ОВК в средах, содержащих восстановители природного происхождения, в значительной мере зависит от продолжительности обработки.

Данные по растворимости V_2O_5 в кислых восстановительных средах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав твердых остатков ОВК и растворов электролитов выщелачивания

Этап выщелачивания		I		II, вода		II, опилки		II, гидразин	
		исходн.	конечн.	исходн.	конечн.	исходн.	конечн.	исходн.	конечн.
m _{тв.ост.} , г		100	56,62	56,62	50,22	56,62	50,16	56,62	48,76
Состав твердого остатка	SiO ₂	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86
	Al ₂ O ₃	0,64	0,266	0,266	0,065	0,266	0,34	0,266	0,132
	Na ₂ O	3,14	0,49	0,49	0,166	0,49	0,336	0,49	$2 \cdot 10^{-4}$
	K ₂ O	11,7	2,46	2,46	0,708	2,46	0,923	2,46	1,034
	SO ₃	28,37	5,86	5,86	2,074	5,86	1,911	5,86	2,24
	V ₂ O ₅	10,54	2,678	2,678	2,34	2,678	1,791	2,678	0,483
	FeO	0,74	—	—	—	—	—	—	—
Состав электролита	Al ³⁺	—	0,015	—	0,004	—	—	—	0,0026
	Na ⁺	—	0,17	—	0,01	—	0,005	—	0,0158
	K ⁺	—	0,4	—	0,037	—	0,033	—	0,03
	SO ₄ ²⁻	—	0,28	—	0,047	—	0,05	—	0,045
	VO ₂ ⁺	—	0,172	—	0,0019	—	0,0098	—	0,024
	Fe ²⁺	—	0,02	—	—	—	—	—	—

Полученные экспериментальные данные позволили предложить схему двухэтапного выщелачивания ОВК, которая включает:

I. Выщелачивание водой всех водорастворимых компонентов ОВК. При этом в раствор переходит до 85 масс. % ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50 °С приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия(V) и увеличению скорости его извлечения.

II. Восстановительное выщелачивание. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2—3 раза.

Как показали проведенные исследования (см. табл. 1), отработанные растворы выщелачивания (ОРВ) (рН 1,1—2,8) содержат сульфаты и ванадаты Al³⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺, сульфаты ванадия в различных степенях окисления, а также непрореагировавшие восстановители и продукты их окисления. Для

выделения и концентрирования соединений ванадия была проведена серия опытов. Установлено, что добавление к ОРВ гидроксидов кальция и аммония приводит к соосаждению ванадатов и гидроксидов металлов, входящих в состав ОВК. Кроме того, изменение характера среды от сильноокислого до щелочного приводит к значительному перерасходу реагентов, что экономически нецелесообразно.

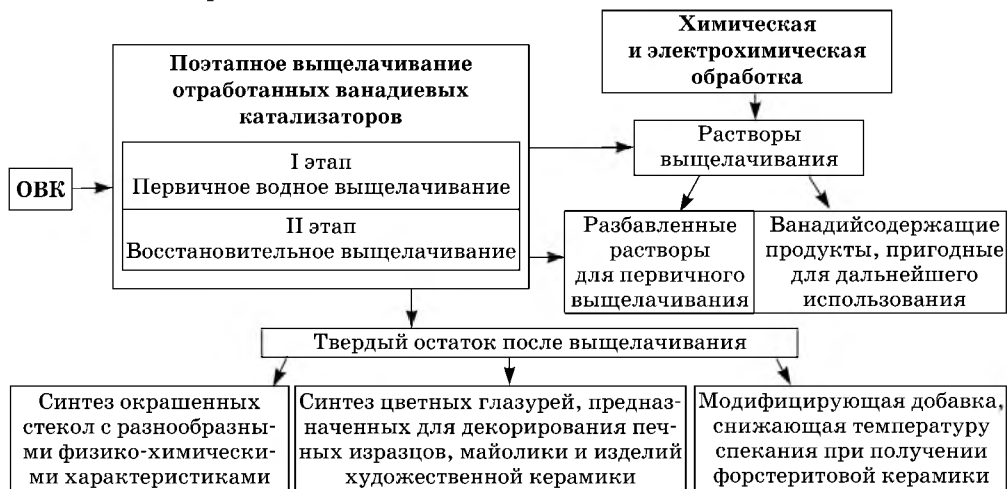


Схема переработки ОВК

Наиболее целесообразным как с точки зрения экономики, так и с точки зрения экологии представляется извлечение ванадия из кислых растворов термогидролитическим методом. Для получения предгидролизных растворов ОРВ обрабатывали окислителями. Как показали исследования, наиболее эффективно процессы химического окисления соединений ванадия протекают в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 , кислорода воздуха. Основными преимуществами указанных окислителей являются: отсутствие дополнительных компонентов, загрязняющих ОРВ и затрудняющих его последующую регенерацию; обеспечение высокой скорости и полноты окисления; отсутствие экологически опасных побочных продуктов.

Установлено, что при обработке ОРВ пероксидными соединениями в сильноокислой среде (рН до 2,0) образуются коричнево-красные растворы, содержащие пероксосоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$. При низком содержании соединений ванадия или при рН более 2,0 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-ионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ [2].

Постепенно пероксосоединения ванадия подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который, в свою очередь, разлагается с выделением кислорода. При этом наблюдается процесс гидролитического осаждения V(V). Скорость осаждения значительно увеличивается при повышении температуры. Так, установлено, что при кипячении полученных растворов в течение 5 мин в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в ОВК. Состав полученных осадков, установленный методом EDX, в пересчете на оксиды представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав осадков (масс. %), выделяемых из ОРВ

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	V ₂ O ₅	FeO
Раствор первичного выщелачивания	0,51	0,42	0,59	3,99	0,42	87,47	6,60
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — гидразин)	—	—	—	3,36	—	86,27	10,37
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — древесные опилки)	—	—	—	3,66	—	84,66	11,68

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить схему переработки ОВК [3], включающую:

- измельчение ОВК;
- поэтапное выщелачивание ОВК;
- переработку твердых остатков после выщелачивания;
- переработку растворов выщелачивания и выделение ванадийсодержащих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков И. Я., Кляйн С. Э. // Химия твердого тела и новые материалы: Сб. докл. Всерос. конф., Екатеринбург, 14—18 окт. 1996 г. Екатеринбург, 1996. Т. 2. С. 225.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 366 с.
3. Жарский И. М. и др. // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2006. С. 99—102.

УДК 535.625+535.376+535.345.61+666.113+666.247

Е. Е. ТРУСОВА, Н. М. БОБКОВА,
В. С. ГУРИН

ХРОМОФОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

В области физики и химии оптических материалов большое внимание уделяется исследованиям формирования и свойств хромофорных центров (центров окраски), образованных оксидами редкоземельных и переходных металлов, диспергированных в неорганических стеклянных матрицах. Интерес к таким материалам связан с их перспективными свойствами и с возможностью создания на их основе элементов оптоэлектронных устройств. Одним из интересных вариантов оптических материалов, находящихся применение при производстве светофильтров и колб для ламп накаливания (в частности, автомобильных и люминесцентных), являются стекла, допированные соединениями церия и титана, обуславливающими поглощение света в ближней УФ- и видимой областях.

CeO_2 и TiO_2 используются в стекольной промышленности как активаторы окрашивания, поскольку придают окраску стеклам в желто-оранжевой части спектра и обеспечивают высокую стабильность колориметрических характеристик. Впервые такие стекла были синтезированы в 1919 г. Тейлором; появление желтой окраски в них объяснялось образованием цератов титана, но состав последних установлен не был. Исследования различных типов стекол (фосфатных, силикатных, боратных), окрашенных оксидами церия и титана, выполнялись также для имитации драгоценных камней (топазов и цитринов) и в производстве сортовой посуды [1, 2]. Известны работы о получении тонких пленок и золь-гель материалов, формируемых при совместном введении CeO_2 и TiO_2 [3, 4]. Сведения о природе окрашивания и о составе формирующихся центров окраски ограничены и носят противоречивый характер. Так, в работах указывается на образование соединений типа CeTiO_3 , CeTiO_5 или $\text{Ce}(\text{TiSiO}_2)_2$ [5], $\text{Ce}(\text{III})$ — $\text{Ti}(\text{IV})$ -комплексов [6]. Предполагается, что оптические свойства таких стекол могут быть обусловлены суммарным поглощением ионами церия и титана в различных степенях окисления (Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{4+}) [7].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию силикатных стекол, представляющих промышленный интерес, в которых хромофорные центры сформированы при участии CeO_2 и TiO_2 . Особенностью изучаемой системы является то, что при высоких температурах синтеза стекол церий и титан в кислородных соединениях могут менять степени окисления, оксиды взаимодействуют между собой, а результат взаимодействия зависит от газовой среды и свойств самой стеклянной матрицы.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТЕКОЛ

Использована стеклянная матрица на основе алюмосиликатной барий-стронциевой стеклообразующей системы SiO_2 — Al_2O_3 — MgO — CaO — BaO — SrO — Na_2O — K_2O — Li_2O и установлен интервал концентраций CeO_2 и TiO_2 , при которых образуются однородные и стабильные стекла (таблица).

Колориметрические характеристики исследуемых стекол

Номер образца	Мольное соотношение $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$	Координаты цветности		Чистота цвета, %	Доминирующая длина волны*, нм	Цветовой тон
		X	Y			
1	1 : 0	0,3610	0,4547	40	560	Светло-желтый
2	1 : 1,0	0,4048	0,4612	50	570	Желтый
3	1 : 3,3	0,4061	0,4642	50	570	Желтый
4	1 : 3,9	0,4326	0,4223	50	574	Желтый
5	1 : 5,0	0,4334	0,4476	65	576	Желтый
6	1 : 5,6	0,4395	0,4519	70	578	Желтый
7	1 : 6,5	0,5078	0,4658	93	584	Оранжевый
8	1 : 10,0	0,5378	0,4295	93	584	Янтарный

* Длина волны монохроматического света, который после смешения в соответствующем соотношении с определенным белым светом дает цветовой тон, указанный в таблице.

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газовой печи при максимальной температуре 1450 °С. В результате синтеза была получена серия образцов стекол желто-оранжевого цвета, равномерно окрашенных по всему объему (толщина образцов — до нескольких сантиметров).

Для исследования образующихся хромоформных центров в стеклянных матрицах были использованы методы оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотолюминесценции, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Фазовый состав материалов, образующихся из CeO_2 и TiO_2 вне стеклянной матрицы, исследовали рентгенографически и методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Оптическое поглощение измеряли на спектрофотометре МС 122 для образцов толщиной $0,4 \pm 0,1$ мм в интервале длин волн 300—780 нм. РФЭ-спектры были получены на спектрометре ЭС 2401 с использованием MgK_α излучения (1253,6 эВ), спектры фотолюминесценции — на спектрофотометре Fluoromax-2 ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм). В последнем случае для спектров сложной формы производили разложение на ряд гауссовых компонент. Спектры ЭПР-образцов стекол регистрировали на радиоспектрометре ERS-220 в X-диапазоне (9,45 ГГц). ДТА выполняли на приборе NETZCH STA 499 C в температурном интервале до 1500 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические свойства. Спектры пропускания стекол, допированных оксидами церия и титана (рис. 1), имеют четко выраженный край поглощения, положение которого с изменением соотношения $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ смещается в длинноволновую область спектра от 300 до 450 нм. Характерной особенностью спектров пропускания этой серии образцов является достаточно четко выраженный край полосы пропускания и высокая прозрачность в длинноволновой (видимой) части спектра. Характерные максимумы, отвечающие отдельным ионам (Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{4+}) не наблюдаются.

В то же время согласно [8, 9] иону Ti^{3+} в титансодержащих стеклах присуща широкая полоса поглощения с максимумом 595 нм и выраженным плечом в области 660—770 нм. Наличие такого длинноволнового поглощения указано также в работах [10, 11] для стекол разных типов.

В исследованиях Се-содержащих стекол в [12, 13] указаны характерные полосы поглощения ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} в области 250—400 нм, однако из-за сильного перекрывания спектров поглощения Ce^{3+} и Ce^{4+} идентифицировать определенное валентное состояние ионов церия в данном случае невозможно.

Таким образом, весьма вероятно, что в формировании хромоформных центров в исследуемых стеклах могут принимать участие атомы церия в разных валентных состояниях (Ce^{3+} , Ce^{4+}), а также атомы титана в валентном состоянии Ti^{4+} . Участие атомов в разных состояниях подтверждается довольно широким диапазоном колориметрических характеристик стекол (таблица). Их определение производили с использованием системы трехцветных координат МКО (рис. 2) по методике [14].

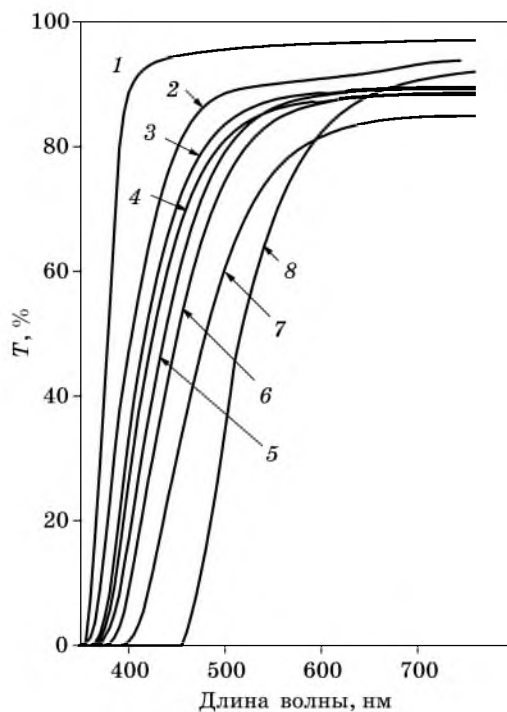


Рис. 1. Спектры оптического пропускания стекол при различном молярном соотношении $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ (№ согласно таблице)

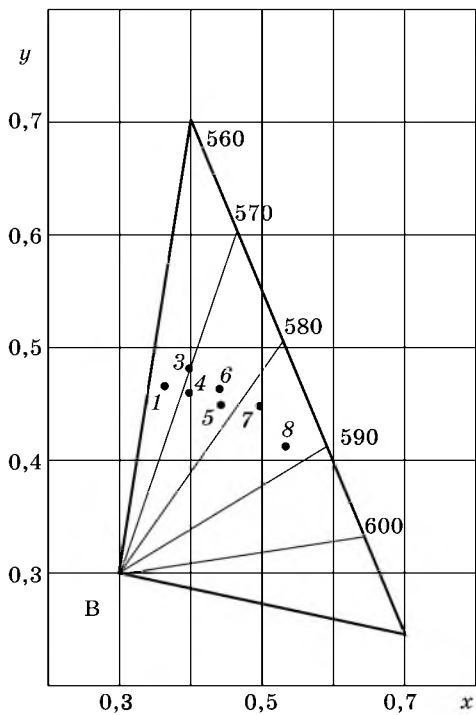


Рис. 2. Область церий-титансодержащих стекол на цветовом треугольнике (№ согласно таблице)

РФЭС. Присутствие атомов церия в разных валентных состояниях (Ce^{3+} и Ce^{4+}) следует из сравнения РФЭ-спектров изученного стекла и других Се-содержащих материалов [15], но четырехвалентный церий присутствует в большей концентрации (рис. 3).

Титан присутствует в основном в виде Ti^{4+} [16]. Обращает внимание существенно несимметричный спектр состояний кремния, что свидетельствует о сложной структуре силикатов в стеклянной матрице, однако методикой ИК-спектроскопии образование силикатов церия и титана обнаружено не было. В то же время широкий и симметричный РФЭ-спектр кислорода свидетельствует о том, что доля оксидов с низкими степенями окисления (например, Ce_2O_3 и Ti_2O_3) в стеклах невелика.

Фотолюминесценция и ЭПР. Фотолюминесценция редкоземельных элементов и переходных металлов осуществляется вследствие переходов nf - и nd -электронов соответственно и дает важную информацию об их состоянии. Для Ce^{3+} и Ce^{4+} имеет место поглощение в УФ-области и выраженная люминесценция, характеристики которой существенно зависят от окружения ионов (переходы из $4f$ - и $5d$ -состояний при возбуждении). В рассматриваемых стеклах фотолюминесценция наблюдалась в спектральной области, соответствующей этим ионам, в то время как в области длин волн более 600 нм, в которой проявлялись бы ионы Ti^{3+} [17], заметных сигналов не было отмечено.

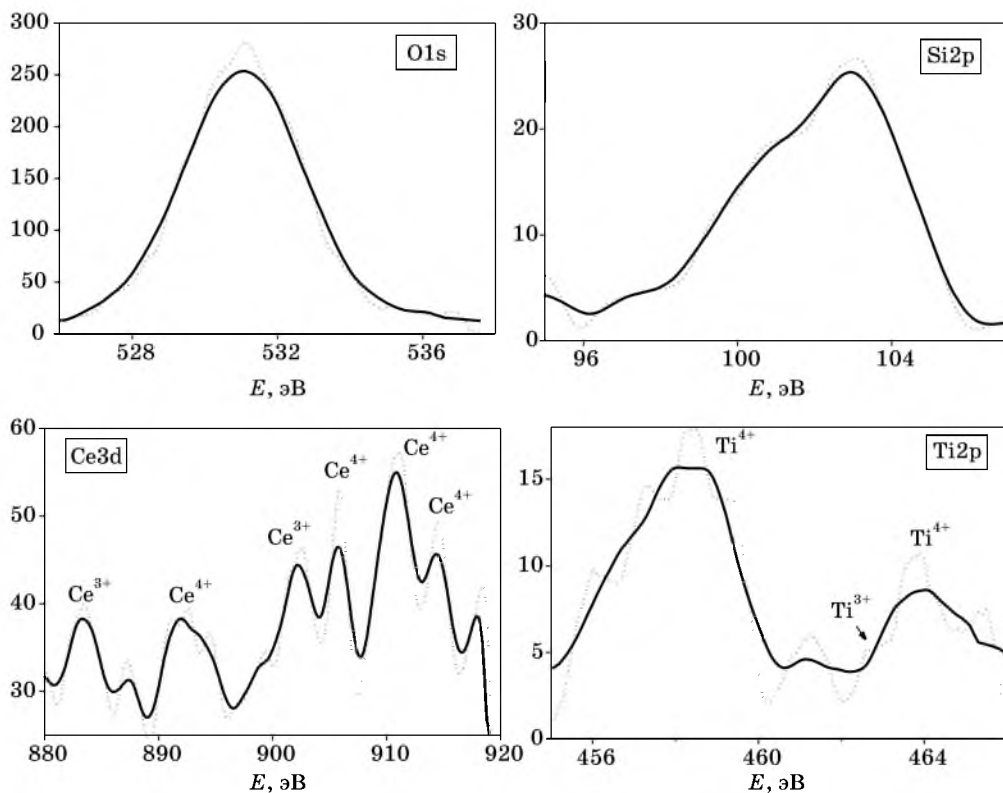


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры основных уровней
O 1s, Si 2p, Ce 3d, Ti 2p для стекла
с молярным соотношением $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 6,5$

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции серии стекол с разным соотношением $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ (для разложения спектров использовались гауссовы компоненты разной ширины, поскольку составляющие могут относиться к разным электронным переходам). Спектры довольно сходны при разном соотношении $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ от 1 : 3 до 1 : 10, что свидетельствует о близком механизме возникновения фотолюминесценции и не дает оснований отнести наблюдаемые сигналы к люминесценции ионов церия и ионов титана в совокупности. Можно выделить две широкие полосы, максимумы которых расположены около 460 и 550 нм, и третью полосу с максимумом около 530 нм для стекол с молярным соотношением $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ более 1,0 : 3,9. При низком содержании TiO_2 (1 : 3,0 и 1 : 3,9) наличие средней полосы нельзя полностью исключить, но основной вклад вносят полосы от двух состояний ионов церия. Средняя полоса может быть связана именно с центрами, образованными при участии обоих оксидов CeO_2 и TiO_2 , и она превалирует для стекол с соотношением $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 6,5$.

ЭПР-исследования данной серии стекол не подтверждают формирование низших степеней окисления титана и церия, и наблюдаются только лишь

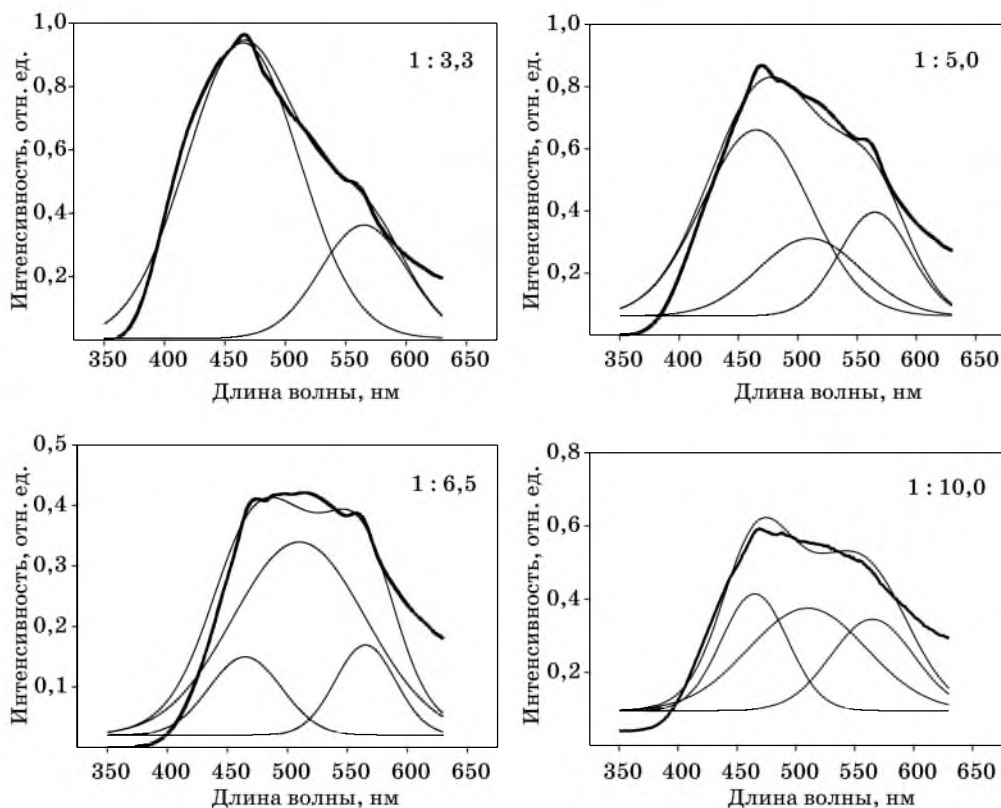


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции и их разложение на гауссовы компоненты для стекол с различным молярным соотношением $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$

сигналы с $g > 2,0033$, относимые к образованию кислородных дефектов (F -центры, немостиковый кислород в матрице стекла), характерных для стекол разного состава [19, 20]. В то же время исследование стекла без CeO_2 достаточно надежно указывает на образование ионов Ti^{3+} (электронная конфигурация $3d^1$).

Таким образом, на основании данных оптической, электронной и ЭПР-спектроскопии было установлено, что основной вклад в формирование хромофорных центров в стеклах вносят атомы церия и титана в четырехвалентном состоянии. Наблюдаемые оптические свойства стекол при варьировании соотношения $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ можно отнести к центрам, включающим атомы обоих элементов. При высокотемпературном спекании оксидов CeO_2 и TiO_2 без стеклянной матрицы на воздухе возможно образование соединений в системе Ce—Ti—O , состав которых весьма чувствителен к условиям спекания [21, 22]. Формирование метастабильной фазы было подтверждено методом ДСК для смеси оксидов в виде резкого эндоэффекта около 1400°C , в то время как индивидуальные CeO_2 и TiO_2 в этом интервале температур стабильны и не плавятся.

ВЫВОДЫ

В силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, образуются хромофорные центры, которые могут быть отнесены к формированию нанофаз системы Ce—Ti—O переменного состава. Основной вклад в образование центров окраски оказывают атомы церия и титана в валентном состоянии $+4$. При этом хромофорные центры локализованы в матрице стекла, которая обеспечивает их высокую стабильность. Соотношение количеств $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ является эффективным средством контроля цветовых характеристик стекол, представляющих интерес для изготовления УФ-обрезающих светофильтров и колб ламп накаливания для желто-оранжевого освещения.

Авторы выражают благодарность Е. А. Тявловской, Г. К. Глушонку, К. А. Селевичу за помощь в реализации экспериментальных методик, по которым получены представленные результаты. Работа была частично поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова В. А., Бугров А. И., Черняев В. М. и др. // Стекло и керамика. 1972. № 7. С. 17—18.
2. Юдин Н. А., Федорова В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Т. 8, № 9. С. 17—18.
3. Ghodsi E., Tepehan F. Z. // Phys. status solidi (a). 2006. Vol. 203, № 3. P. 526—533.
4. Liu Z., Guo B., Hong L. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 161—167.
5. Богданова Г. С., Орлова Е. М. // Стекло и керамика. 1958. № 5. С. 20—25.
6. Cerium. A guide to its role in chemical technology / Molycorp, Inc. USA, 1995. 41 p.
7. Xu S., Tang W., Huang W. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. Vol. 112. P. 186—189.
8. Батяев И. М., Кобежигов Ю. Г. // Журн. техн. физ. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 93—95.
9. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., 1978. 288 с.
10. Батяев И. М., Леонов А. В. // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. С. 606—608.
11. Дианов Е. М., Лебедев В. Ф., Заворотный Ю. С. // Квант. электрон. 2001. Т. 31. С. 187—188.
12. Карапетян Г. О. // Опт. и спектр. 1957. Т. 3. Вып. 6. С. 641—645.
13. Арбузов В. И., Белянкина Н. Б. // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16, № 4. С. 593—604.
14. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрасивание стекла. М., 1983. 211 с.
15. Тетерин Ю. А., Тетерин А. Ю., Лебедев А. М. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 2. С. 96—102.
16. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М., 1984. 256 с.
17. Батяев И. М., Клецинов Е. Б. // Опт. и спектр. 1996. Т. 81, № 5. С. 823—826.
18. Прохорова Т. И., Острогина О. М. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7, № 6. С. 678—685.
19. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. Москва, 1970. 310 с.
20. Stesmans A., Afanas'ev V. V. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 3792—3794.
21. Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Ленинград, 1969. 201 с.
22. Lejus A. M., Coldberg D., Revcolevschi A. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. Т. 263. P. 1223—1226.

УДК 541.145

Е. В. СКОРЬ, Д. Г. ЩУКИН,
Д. В. СВИРИДОВ

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Для получения тонкопленочных диоксид-титановых фотокатализаторов используются различные подходы: гидролиз алкокси-соединений титана [1,2], распыление водного коллоида диоксида титана [3,4], последовательное электростатическое осаждение наноразмерных частиц диоксида титана с использованием полиэлектролитов [5] и др. Все указанные методы включают стадию прогрева полученных пленочных структур при высоких температурах (450—650 °С), что, в свою очередь, существенно ограничивает возможности практического использования фотокаталитически активных покрытий такого рода.

В данной работе исследуется возможность получения высокоактивных фотокаталитических покрытий при низких температурах путем введения частиц диоксида титана в покрытие $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$, используемое для защиты металлов и сплавов от коррозии и получаемое золь-гель методом. В качестве активного фотокатализатора, вводимого в матрицу $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$, был использован мезопористый TiO_2 , синтезированный при низких температурах путем окисления карбида титана. Выполненное исследование также демонстрирует возможность радикального повышения антикоррозионной эффективности рассматриваемых покрытий за счет использования частиц мезопористого диоксида титана, содержащих ингибитор коррозии, удерживаемый в порах полиэлектролитными слоями. Такие покрытия обладают как самоочищающимися и антимикробными свойствами, так и способностью защищать подложку от химической коррозии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь-гель матрица $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ была получена из смеси органосилоксанового золя и алкозоля оксида циркония (соотношение 2 : 1). Детали методики синтеза золь-гелей приведены в работе [6]. Частицы диоксида титана вводили в смешанный золь в количестве 3 мг/см³. Пленки $\text{TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ осаждали на стеклянную и металлическую (алюминиевый сплав АА2024) подложки методом вытягивания из раствора.

Мезопористый диоксид титана (meso- TiO_2) синтезировали окислением карбида титана 5 М раствором азотной кислоты по методике [7]. Размер пористых частиц составлял 100—200 нм при среднем размере пор ~ 6 нм. Кроме того, в качестве инкорпорируемого фотокатализатора использовали нанодисперсный TiO_2 Hombikat UV 100 (размер частиц 5 нм). В качестве тестовой реакции, позволяющей оценить фотокаталитическую активность полученного покрытия в контакте с воздушной средой, использовали процесс фоторазрушения адсорбированных красителей Родамин 6Ж и Судан I в условиях УФ-облучения ртутной лампой высокого давления (линия 365 нм, интенсив-

ность излучения 15 мВт/см^2) при контролируемом уровне влажности (60 %). Исследование фотокаталитического разложения 2-хлорфенола в водном растворе проводили путем потенциометрического измерения концентрации образующихся при этом ионов Cl^- .

Электрохимические измерения были выполнены в потенциостатических условиях, потенциалы измеряли относительно Ag|AgCl электрода сравнения.

Бактерицидные свойства фотокаталитически активных покрытий оценивали по снижению выживаемости бактерий *Pseudomonas fluorescens* В-22 и *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* 411 в присутствии фотокатализатора под действием УФ-излучения. Для этого суточную культуру бактерий разводили в стерильном 0,15 М растворе NaCl до концентрации $\sim 10^4$ КОЕ/см³ и помещали в чашки Петри, на дне которых располагали образцы керамической плитки размером 2×2 см с фотокаталитическим покрытием либо без покрытия в случае контрольного образца. Суспензии подвергали УФ-облучению в течение 10 мин, после чего клеточный материал высевали на питательную среду. Посевы инкубировали при 30°C в течение 48 ч и по результатам подсчета числа колоний определяли концентрацию выживших бактерий. Отсутствие у исследованных образцов проявлений значимой темновой патофизиологической активности (продолжительность контакта с клеточной суспензией 10 мин) было подтверждено в соответствующих контрольных экспериментах. Мерой антимикробной активности являлся фактор редукции, рассчитанный следующим образом:

$$RF = N_c / N,$$

где N — концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения в контакте с фотокатализатором, N_c — концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения в случае контрольного образца (керамическая подложка).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что пленки $\text{meso-TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ и $\text{TiO}_2(\text{Hombikat})\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ характеризуются высокой фотоактивностью в контакте как с воздушной, так и водной средой (рис. 1). На рисунке для обеспечения оценки вклада прямого фотолиза приведены данные о фотоактивности пленок $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$, содержащих в качестве фазы внедрения нанодисперсный SiO_2 и выполняющих таким образом роль контрольного образца. Отметим, что фотоокисление как Родамина 6Ж, так и Судана I протекает с высокой эффективностью, несмотря на возможные эффекты их сегрегации на неоднородной поверхности фотокатализатора вследствие различий в величине полярности зондовых красителей [3]. Данный факт можно объяснить участием в фотодеградации не только гидроксильных радикалов, но и супероксид-ионов. Высокая фотоактивность пленочных фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ (сопоставимая с фотоактивностью пленочных диоксид-титановых фотокатализаторов, полученных гидролизом алкоксидов титана или напылением коллоидов TiO_2 на горячую подложку, либо превышающая ее) в сочетании с возможностью нанесения указанных покрытий без использования высокотемпературной обработки открывает новые перспективы в создании самоочищающихся поверхностей, а также систем, способных обеспечить эффективное фоторазложение паров органических веществ.

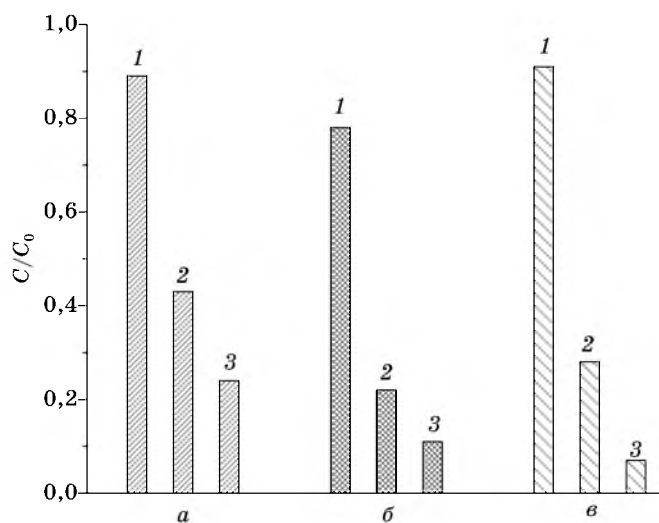


Рис. 1. Эффективность фоторазложения:
а — 2-хлорфенола (в растворе); б — Родамина 6Ж (на воздухе);
в — Судана I (на воздухе) в контакте с пленкой SiO_x : ZrO_x,
содержащей: 1 — SiO₂ (NanoTek®), 2 — TiO₂ Hombikat, 3 —
meso-TiO₂; C₀, C — концентрации фотоокисляющихся веществ
до и после УФ-облучения в течение 5 мин

Экспериментальные данные о бактерицидной активности (рис. 2) свидетельствуют о значительном снижении выживаемости тест-культур при облучении в присутствии фотокатализаторов. Так, при облучении клеточной суспензии в присутствии фотокатализатора концентрация выживших лактококков падает в 14 раз по сравнению с концентрацией в аналогичной облучаемой суспензии в контакте с фотокаталитически неактивной поверхностью. В то же время чувствительность к фотокаталитическому воздействию грамположительных псевдомонад несколько ниже (концентрация выживших бактерий падает в 10 раз по сравнению с таковой при облучении без фотокатализатора). Тем не менее, указанная чувствительность достаточно высока, чтобы данные фотокаталитические покрытия считать перспективными для уничтожения как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Различия в скорости инактивации тестовых культур в случае пленок TiO₂ и meso-TiO₂—SiO_x : ZrO_x можно объяснить различной чувствительностью грамположительных и грамотрицательных бактерий к разным формам активного кислорода, генерируемым на фотокаталитической поверхности. Клеточная мембрана грамположительных бактерий может разрушаться под действием как гидроксильных радикалов, так и характеризующихся большей диффузионной длиной и временем жизни супероксид-ионов. Грамотрицательные бактерии обладают высокоустойчивой (хотя и более тонкой) клеточной стенкой, для повреждения которой необходима прямая атака гидроксильными радикалами [8]. В таком случае эффективная инактивация микроорганизмов, не адсорбированных непосредственно на диоксид-титановых частицах, возможна только в случае грамположительных бактерий.

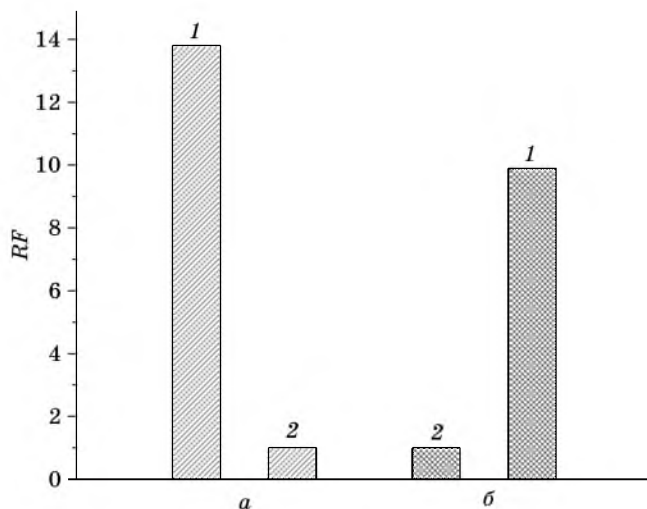


Рис. 2. Фактор редукции для бактерий *L. lactis* (a) и *P. fluorescens* (б), суспензии которых облучались в контакте с пленкой $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ (1); пленкой $\text{meso-TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ (2)

В связи с тем что покрытия $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ изначально были разработаны для защиты металлов от коррозии [6, 9], представлялось интересным исследовать антикоррозионные свойства полученных фотокаталитически активных пленок, а также рассмотреть возможность использования пористых частиц диоксида титана в качестве носителя молекулярных соединений-ингибиторов. Ингибитор коррозии (бензотриазол) вводили во внутренние поры meso-TiO_2 , где он закреплялся путем формирования вокруг диоксид-титановой частицы полиэлектролитной оболочки, что предупреждало преждевременный выход ингибитора (то есть до начала развития процесса коррозии). В свою очередь, локальное изменение величины pH при развитии коррозии вызывает раскрытие полиэлектролитных оболочек и подавление коррозионного процесса ингибитором.

Поскольку частицы диоксида титана заряжены отрицательно, первоначально осаждали слой положительно заряженного полиэтиленimina (ПЭИ) из 0,5 M NaCl, содержащего полимер в концентрации 2 мг/см³. После центрифугирования и отмывки частиц осаждали второй полиэлектролитный слой положительно заряженного полистеролсульфоната (ПСС) из раствора полиэлектролита (2 мг/см³ на фоне 0,5 M NaCl). После повторения операций осаждения полиэлектролитов вокруг пористых частиц сформировался двойной бислой со структурой $\text{meso-TiO}_2/\text{ПЭИ}/\text{ПСС}/\text{ПЭИ}/\text{ПСС}$. Толщина полиэлектролитной оболочки из двух бислоев составила ~ 10 нм. Как показали выполненные эксперименты, нанесение двух бислоев является оптимальным с точки зрения закрепления ингибитора внутри пор.

На рис. 3 приведены поляризационные кривые для алюминиевого сплава АА2024 в коррозионной среде до нанесения защитных фотокаталитических покрытий, а также покрытого пленками $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ и $\text{meso-TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ ин-

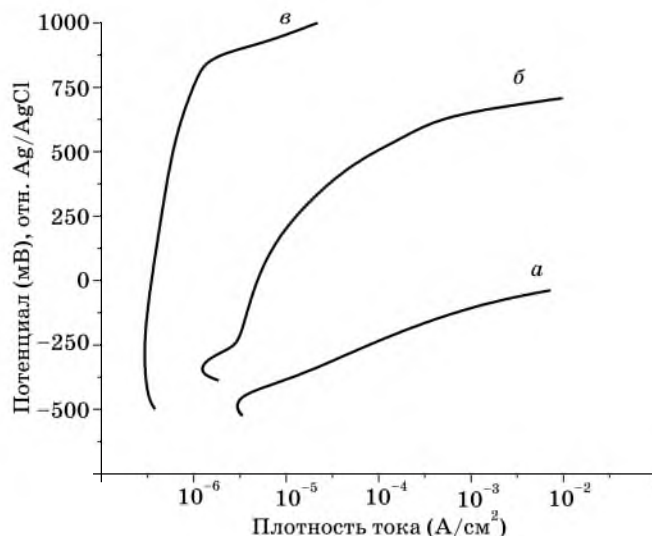


Рис. 3. Поляризационные кривые в 3,5%-ном растворе NaCl для образца алюминиевого сплава AA2024 (а); образца, покрытого гибридной пленкой $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ (б); образца, покрытого пленкой $\text{meso-TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$ с ингибитором коррозии в порах TiO_2 (в)

гибитором коррозии в порах. Из поляризационных кривых следует, что нанесение пленки $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$ в значительной степени предупреждает коррозию. Аналогичные характеристики присущи и фотокаталитически активным пленкам $\text{TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$. В случае же, когда в защитный слой добавлены наноконтейнеры с ингибитором, коррозионный ток на два порядка меньше тока в случае сплава, не содержащего покрытие, и составляет $\sim 5 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$). Важно отметить, что выпуск ингибитора из инкорпорированных в пленку пористых оксидных частиц — наноконтейнеров можно осуществить и принудительно, облучая поверхность УФ-излучением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод формирования фотокаталитически активных покрытий путем инкорпорирования нано- и микродисперсного диоксида титана (в том числе, мезопористого) в золь-гель матрицу $\text{SiO}_x : \text{ZrO}_x$, который позволяет вводить различные катализаторы (например, для фотокаталитической очистки водных сред и уничтожения патогенных микроорганизмов) и получать фотоактивные покрытия при низкой температуре.

Такие тонкопленочные фотокатализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность по отношению к процессу разложения органических веществ как в водных растворах, так и в контакте с воздушной средой, что, в свою очередь, делает материалы такого рода весьма перспективными для повышения эффективности УФ-очистки (дезинфекции) воды, для очистки воздуха и в качестве самоочищающихся покрытий.

Исследование бактерицидной активности показало, что выживаемость клеток после УФ-облучения на поверхности фотоактивных покрытий, полученных с использованием коммерческого диоксид-титанового фотокатализатора, в 5 раз ниже, чем на исходной золь-гель пленке в его отсутствие.

Гибридные пленки на основе $\text{TiO}_2\text{—SiO}_x\text{:ZrO}_x$ способны выполнять роль антикоррозионного покрытия по отношению к металлам и сплавам. Антикоррозионные свойства указанных покрытий могут быть радикально повышены за счет введения в поры ингибиторов коррозии.

Авторы выражают благодарность Н. А. Белясовой и Л. И. Антоновской в проведении биологических экспериментов. Работа была поддержана Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (гранты X07-095 и X07M-175), а также и грантом CLG 982758.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tada H., Honda H. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 3438—3443.
2. Kayano S., Kikuchi Y., Fujishima A. // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 726—730.
3. Skorb E. V., Ustinovich E. A., Kulak A. I. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008. Vol. 193. P. 97—105.
4. Устинович Е. А., Скорб Е. В., Свиридов Д. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 58—61.
5. Zhang X.-T., Sato O., Taguchi M. et al. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 696—704.
6. Shchukin D. G., Zheludkevich M., Yasakau K. et al. // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 1672—1678.
7. Shieh D.-L., Li J.-S. // Macroporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 98. P. 339—342.
8. Скорб Е. В., Антоновская Л. И., Белясова Н. А. и др. // Доклады АН Беларуси. 2007. № 3. С. 62—66.
9. Zheludkevich M., Shchukin D. G., Yasakau K. A. et al. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 402—411.

УДК 521+541.182

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

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ИНДИЯ, ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ

В работах, начатых под руководством В. В. Свиридова и Г. А. Браницкого, показано, что оксидные системы на основе In_2O_3 могут быть эффективно использованы в качестве газочувствительных материалов химических сенсоров [1]. Принцип использования таких устройств заключается в измерении

выходного сигнала, связанного с изменением электропроводности оксидной пленки или керамики под влиянием состава газовой среды.

В ранее проведенных исследованиях показано, что наиболее перспективными газочувствительными материалами для детектирования CO, H₂, CH₄ в присутствии других газов является не чистый In₂O₃, а созданные на его основе гетерофазные наноконпозиты, в которых две функции химических сенсоров (рецепторная и преобразовательная) разделены между отдельными фазами. В качестве таких фаз могут выступать синтезируемые из индивидуальных оксидов (например, MoO₃ и In₂O₃, Fe₂O₃ и In₂O₃) наноразмерные двух- и более компонентные оксидные структуры, представляющие собой твердые растворы или гетерогенные системы, где один оксид распределен в матрице другого оксида [2—4].

В работе рассмотрены возможности улучшения газочувствительных характеристик сенсоров (селективность, воспроизводимость и стабильность параметров в процессе эксплуатации) за счет структурных изменений в In₂O₃, вызванных твердофазными превращениями при легировании оксидами алюминия и галлия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Чувствительные элементы газовых сенсоров были изготовлены в одноэлектродном варианте в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение гидроксидов из коллоидного раствора на 12-витковую спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 800 °С. Образующееся на спирали полупроводниковое покрытие, изолируя и скрепляя витки спирали, имеет толщину 30—100 мкм и выступает в роли шунта платинового терморезистора.

Золи In(OH)₃, Ga(OH)₃ и Al(OH)₃, используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы отдельно осаждением аммиаком из водных растворов соответствующих нитратов, отмыты центрифугированием и стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Для придания формируемым структурам гетерофазности смешанные оксидные системы (Ga₂O₃—In₂O₃ и Al₂O₃—In₂O₃) наносили на спирали из растворов, полученных путем смешивания в требуемых соотношениях зольей индивидуальных гидроксидов.

Газочувствительные характеристики сенсоров измеряли в стационарном режиме с использованием проточного реактора. В качестве измерительного цикла использовали воздух → (тестируемый газ + воздух) → воздух. Контролировали выходной сигнал сенсора (U) или относительный выходной сигнал ($\Delta U/U$), где ΔU — падение напряжения на сенсоре при изменении состава атмосферы.

Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в работах [5, 6].

Структурные особенности рассматриваемых систем изучали с использованием стандартных методик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что во всем диапазоне изученных составов систем на основе легированного оксида индия формируемые газовые сенсоры обладают более выраженной воспроизводимостью характеристик по сравнению с сенсорами на основе индивидуального оксида индия.

Присутствие соединений галлия и алюминия в структуре In_2O_3 оказывает заметное влияние на величину выходного сигнала сенсоров (рис. 1). Сенсоры, приготовленные из зольей, содержащих добавку $\text{Al}(\text{OH})_3$, обладают меньшими, а сенсоры, приготовленные из зольей, содержащих $\text{Ga}(\text{OH})_3$, — большими значениями выходного сигнала по сравнению с сенсорами из индивидуального золя $\text{In}(\text{OH})_3$. Зависимость значения выходного сигнала от содержания галлия в In_2O_3 носит экстремальный характер (рис. 2) с максимумом при содержании 30 масс. % Ga_2O_3 . (В дальнейшем в статье состав оксидных систем выражен в массовых процентах.)

Для сенсоров с полупроводниковым покрытием такого состава значение выходного сигнала на порядок выше по сравнению с сенсорами на основе чистого In_2O_3 . Сенсоры, приготовленные из индивидуальных зольей гидроксидов алюминия и галлия, в рассматриваемом диапазоне рабочего тока и концентраций газа чувствительностью к метану не обладают.

Повышенная газовая чувствительность систем Ga_2O_3 — In_2O_3 по сравнению с In_2O_3 может быть обусловлена изменением электрофизических характеристик оксида индия под влиянием добавки оксида галлия, о чем свидетельствуют показания сенсоров, снятые на воздухе. Так, из представленных на рис. 3 данных видно, что наибольший скачок в соотношении U/I происходит при увеличении содержания Ga_2O_3 до 30 масс. %. Эти же системы обладают наибольшим выходным сигналом (рис. 2).

Введение оксида галлия в оксид индия приводит к улучшению селективности сенсоров по отношению к H_2 в сравнении с чувствительностью к CO и CH_4 (рис. 4).

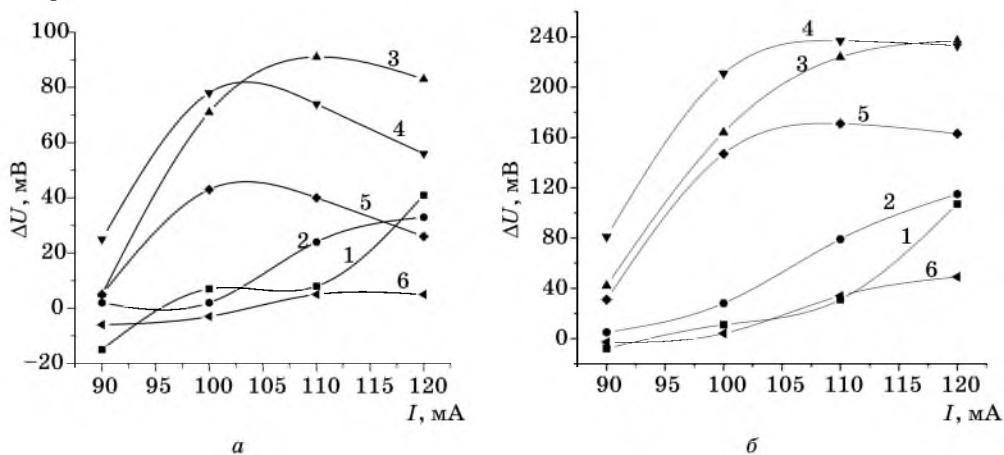


Рис. 1. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока при разной концентрации метана в метан-воздушных средах, равной 0,01 об. % (а) и 0,1 об. % (б): 1 — In_2O_3 ; 2 — In_2O_3 — Ga_2O_3 (5 %); 3 — In_2O_3 — Ga_2O_3 (10 %); 4 — In_2O_3 — Ga_2O_3 (30 %); 5 — In_2O_3 — Ga_2O_3 (50 %); 6 — In_2O_3 — Al_2O_3 (10 %)

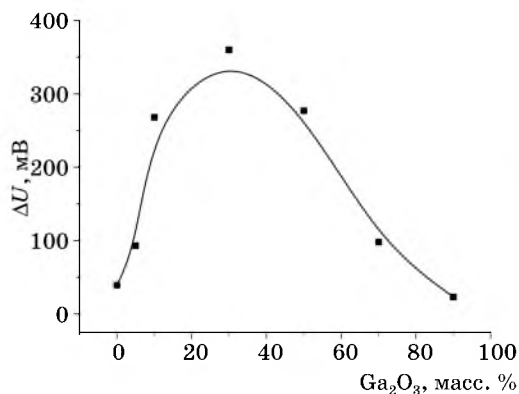


Рис. 2. Зависимость величины выходного сигнала сенсоров от содержания Ga_2O_3 в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$ при концентрации метана в газовой среде 1 об. %

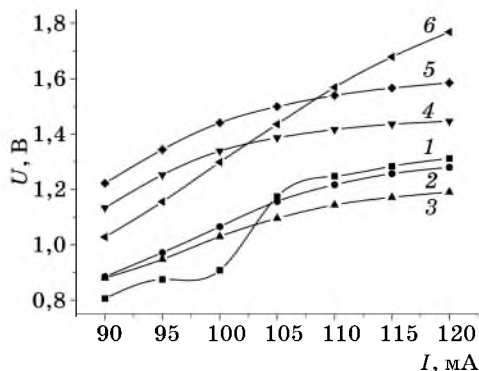


Рис. 3. Вольтамперная характеристика сенсоров на воздухе:
1 — In_2O_3 ; 2 — $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (5 %); 3 — $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (10 %); 4 — $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (30 %); 5 — $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (50 %); 6 — $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 %)

Проведенное физико-химическое исследование формирования систем $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$ позволило выявить ряд корреляций между соотношением компонентов в системе, ее фазовым составом и значением выходного сигнала.

На рис. 5, 6 представлен типичный фрагмент SEM-изображения поверхности полупроводникового покрытия чувствительного элемента, которая, судя по всему, является развитой для протекания адсорбционно-каталитических процессов.

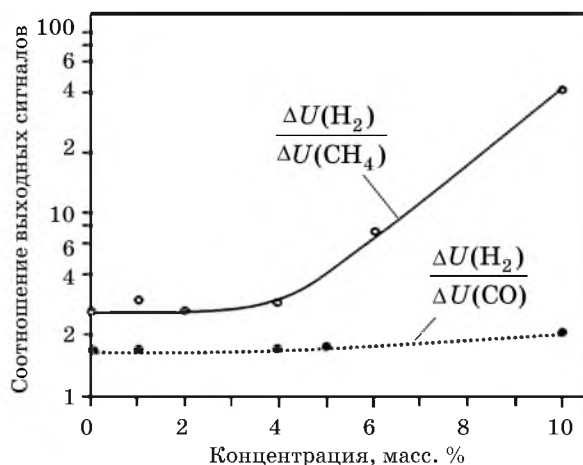


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала сенсора на основе оксида индия по отношению к H_2 в сравнении с чувствительностью к CO и CH_4 от концентрации оксида галлия в системе



Рис. 5. SEM-изображение чувствительного элемента на основе In_2O_3

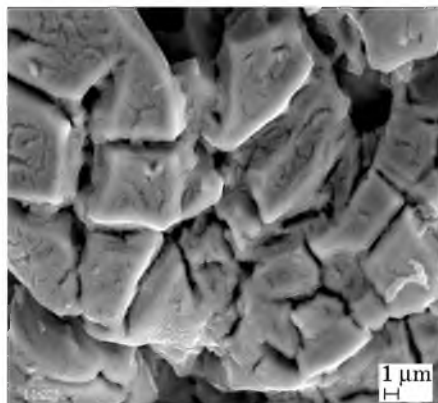


Рис. 6. SEM-изображение поверхности чувствительного элемента на основе In_2O_3

По данным ТЕМ, размер частиц высушенных золь $\text{In}(\text{OH})_3$ — $\text{Ga}(\text{OH})_3$ не превышает 40 нм. Зависимость среднего диаметра частиц от содержания гидроксида галлия в золе гидроксида индия носит экстремальный характер с минимумом ($d = 15$ нм) для состава с 30 масс. % Ga_2O_3 (состав с наибольшим выходным сигналом).

Рентгенофазовый анализ высушенных при 60 °С золь показал, что частицы гидроксида индия имеют близкую к рентгеноаморфной структуре с признаками кубической фазы. Термообработка при 800 °С приводит к формированию хорошо выраженной фазы кубического In_2O_3 .

Введение в золь гидроксида индия гидроксида галлия (5—30 масс. %) не изменяет рентгеноаморфную структуру, однако появляются признаки формирования фазы ромбоэдрического In_2O_3 , исчезающие при увеличении содержания галлия. В системе $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — $\text{In}(\text{OH})_3$ фаза оксида галлия регистрируется только в образцах, в которых соотношение $\text{Ga} : \text{In}$ превышает 1,5 : 1,0.

Сегрегация фазы оксида галлия в системе Ga_2O_3 — In_2O_3 происходит и при более низком соотношении $\text{Ga} : \text{In} = 1,0 : 1,5$ (30 масс. % Ga_2O_3), но наблюдается лишь после термообработки при 800 °С. В этом образце наряду с двумя фазами оксида индия (ромбоэдрической и кубической) наблюдается появление фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а также, возможно, присутствует фаза $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$.

Исследование образцов Ga_2O_3 — In_2O_3 различного состава, прогретых при 800 °С, методом ИК-спектроскопии показало, что линии поглощения, характерные для Ga_2O_3 , проявляются только при высоком содержании Ga_2O_3 в системе (более 30 масс. %). Появление линий поглощения в диапазоне 409—459 см^{-1} , не характерных ни для Ga_2O_3 , ни для In_2O_3 , возможно, связано с неомогенным распределением оксида галлия в In_2O_3 , а также с образованием твердого раствора $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$.

Этот вывод подтверждается результатами спектроскопии комбинационного рассеяния системы Ga_2O_3 — In_2O_3 (рис. 7).

При введении добавок галлия в оксид индия структура спектра комбинационного рассеяния не изменяется, что указывает на то, что кристаллиты

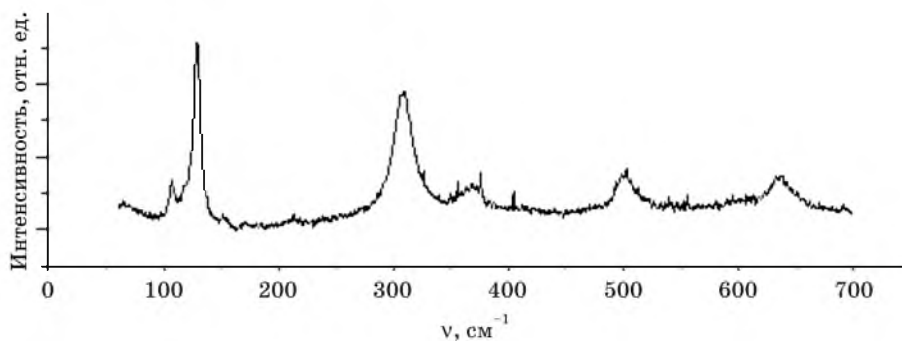


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния для системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$ (содержание Ga_2O_3 — 6 %)

In_2O_3 остаются доминирующей фазой в оксидной матрице. Однако уширение некоторых пиков свидетельствует об уменьшении размеров частиц In_2O_3 при увеличении концентрации оксида галлия в системе. Введение добавок оксида галлия также сопровождается сильным сдвигом пиков In_2O_3 , особенно при больших концентрациях оксида галлия, что может объясняться высокой взаимной растворимостью Ga_2O_3 и In_2O_3 и образованием твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что повысить выходной сигнал и селективность сенсоров на основе оксида индия можно введением в его структуру оксида галлия. По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик In_2O_3 коррелирует со структурно-химическими изменениями при легировании оксидом галлия, выявляемыми уже на стадии приготовления смешанного золя $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{—In}(\text{OH})_3$, который используется для формирования газочувствительных нанокompозитов.

Наилучшие газочувствительные характеристики в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ могут быть обусловлены появлением при определенном содержании оксида галлия (30 масс. %) в In_2O_3 гетероструктуры, состоящей из ромбоэдрического и кубического оксида индия, фаз $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 1998. С. 293.
2. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. // Sensors and Actuators. B. 1983. № 4. P. 283—289.
3. Ивановская М. И., Котиков Д. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. С. 135—151.
4. Boris Y., Korotcenkov G., Brinzari V. et al. // Proceeding of International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Moldova, 2002. Vol. 1. P. 344—347.
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.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ, Л. А. БАШКИРОВ, С. В. ШЕВЧЕНКО,
Г. С. ПЕТРОВ, А. В. СУШКЕВИЧ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ТЕРМОЭДС, ИК-СПЕКТРЫ КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

В кобальтитах LnCoO_3 (Ln — редкоземельный элемент) со структурой перовскита при температурах, близких к 0 К, ионы кобальта Co^{3+} преимущественно находятся в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$, $\mu_{\text{эф}} = 0$), а при повышении температуры они постепенно переходят в промежуточнospиновое ($t_{2g}^5 e_g^1$, $\mu_{\text{эф}} = 2,83 \mu_B$) и высокоспиновое ($t_{2g}^4 e_g^2$, $\mu_{\text{эф}} = 4,90 \mu_B$) состояние [1—3]. В кобальтите лантана LaCoO_3 спиновый переход начинается при температурах ниже 100 К [3], в кобальтитах других редкоземельных элементов он происходит при более высоких температурах [4, 5]. В структуре перовскита радиус ионов Co^{3+} в низко-, промежуточно- и высокоспиновом состоянии равен соответственно 0,0545, 0,0560 и 0,0610 нм [2]. По этой причине кристаллическая структура кобальтитов редкоземельных элементов и твердых растворов на их основе, а также ряд физических свойств (магнитная восприимчивость, электропроводность, тепловое расширение) проявляют аномальное поведение при изменении температуры и состава. Наиболее полно исследованы кристаллическая структура, магнитные, электрические и другие свойства твердых растворов на основе кобальтита лантана, в котором проведено частичное гетеровалентное замещение ионов La^{3+} ионами щелочноземельных элементов или изовалентное замещение ионов Co^{3+} ионами Fe^{3+} , Mn^{3+} [6, 7].

Цель настоящей работы — исследование влияния изовалентного замещения в NdCoO_3 парамагнитных ионов Co^{3+} диамагнитными ионами галлия Ga^{3+} на кристаллическую структуру, электропроводность, термоЭДС и ИК-спектры образующихся твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кобальтиты-галлаты $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) получали керамическим методом из оксидов неодима, кобальта (Co_3O_4), галлия. Все реактивы имели квалификацию «хч».

Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCED (излучение CuK_α). Параметры кристаллической решетки рассчитывали с использованием программы RTP. Инфракрасные спектры синтезированных кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале волновых чисел $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных с KBr («хч») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET.

Электропроводность образцов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур $300\text{--}1050\text{ К}$ четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4\text{ мм}^3$ путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термоЭДС (α) определяли относительно серебра в интервале температур $300\text{--}1050\text{ К}$ на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $(3\text{--}5)\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ при градиенте температур $20\text{--}25\text{ К}$ на образцах размером $5 \times 5 \times 27\text{ мм}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные образцы кобальтитов-галлатов неодима были однофазными и в системе $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с кристаллической структурой типа перовскита. При этом кристаллическая структура NdCoO_3 и твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $0 \leq x \leq 0,5$ была кубической, параметр a_K которой практически линейно возрастает при увеличении степени замещения x от значения $0,7548\text{ нм}$ ($0,7546\text{ нм}$ [8]) для NdCoO_3 до $0,7634\text{ нм}$ для $\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ (рис. 1). Увеличение степени замещения x от $0,5$ до $1,0$ приводит к небольшому ромбическому искажению кристаллической структуры перовскита, которое для значений $x = 0,7, 0,8$ проявляется по едва намечившемуся расщеплению рефлексов (222), (422) кубической структуры на рефлексы (022), (202) и (132), (024), (204) для ромбической структуры. На рис. 1 для области составов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $0,8 \leq x \leq 1,0$ приведены зависимости от x величин параметров кристаллической решетки ромбической (орторомбической) структуры $a_0 \cdot \sqrt{2}$, $b_0 \cdot \sqrt{2}$, c_0 , экстраполяция которых до пересечения с прямолинейной зависимостью параметра a_K от x для твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с кубической симметрией показывает, что морфотропная граница перехода кубической структуры в ромбическую расположена в районе состава со значением $x \approx 0,55$. Ввиду того что ионный радиус r_ϕ ионов Co^{3+} в низкоспиновом состоянии меньше, чем величина r_ϕ диамагнитных ионов Ga^{3+} [9], то для объяснения увеличения параметра a_K кубической структуры твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x следует предположить, что ионы Co^{3+} при комнатной температуре в этих твердых растворах находятся преимущественно в низко- и промежуточнospиновом состоянии.

ИК-спектры поглощения $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (рис. 2) имеют в интервале волновых чисел ($620\text{--}530$) см^{-1} одну или две полосы поглощения (ν_s или ν_{s-h} , ν_{s-l}), обусловленные валентными колебаниями связей $\text{Co}(\text{Ga})\text{—O}$, и в интервале

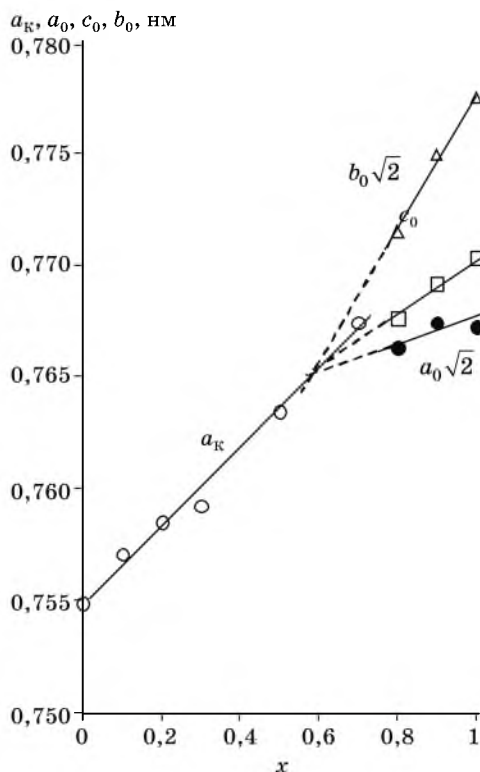


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки кубической (a_K) и орторомбической ($a_0\sqrt{2}$, $b_0\sqrt{2}$, c_0) структуры перовскита кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от степени замещения x

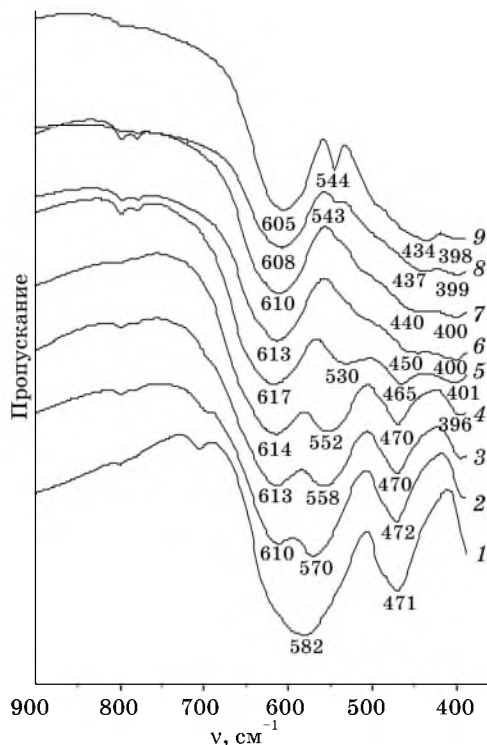


Рис. 2. ИК-спектры кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при значениях $x = 0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,5 (5), 0,7 (6), 0,8 (7), 0,9 (8), 1,0 (9)

волновых чисел (475—435) см^{-1} две полосы поглощения (ν_{b-h} , ν_{b-l}), обусловленные деформационными колебаниями мостиковой связи $\text{Co}(\text{Ga})-\text{O}-\text{Co}(\text{Ga})$. Частота полосы поглощения ν_{b-h} , обусловленная деформационными колебаниями, при увеличении степени замещения x в пределах области составов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с кубической структурой ($0 \leq x \leq 0,5$) от 0 до 0,3 изменяется лишь на 2 см^{-1} , но около морфотропной границы ($x \approx 0,55$) перехода кубической структуры в ромбическую увеличение степени замещения x от 0,3 до 0,5 приводит к уменьшению частоты ν_{b-h} от 470 до 465 см^{-1} (рис. 3, кривая 1). Еще более значительное уменьшение частоты ν_{b-h} наблюдается за морфотропной границей в области составов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с ромбически искаженной структурой перовскита ($0,5 < x \leq 1,0$). Частота полосы поглощения деформационных колебаний ν_{b-l} при увеличении степени замещения x в области составов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с кристаллической структурой кубической симметрии изменяется в большей степени, чем частота ν_{b-h} в этой об-

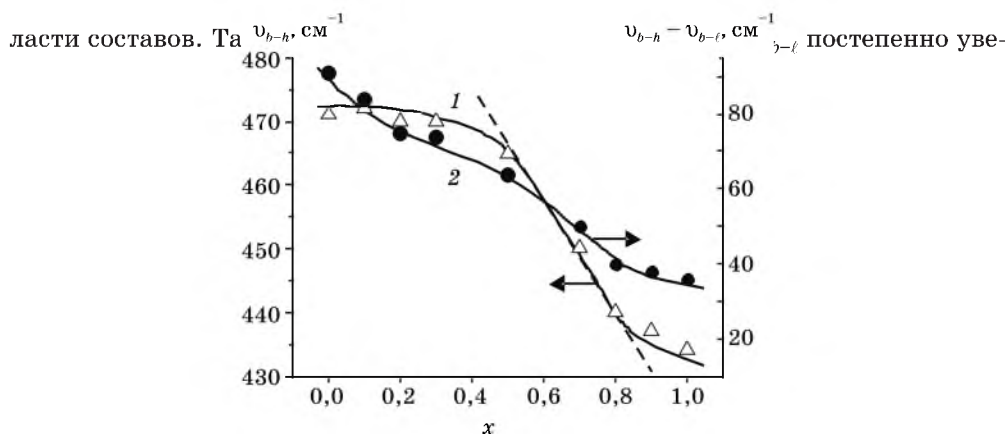


Рис. 3. Зависимость частоты поглощения ν_{b-h} (1) и разницы частот ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\nu_{b-h} - \nu_{b-l}$) (2), обусловленных деформационными колебаниями для кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от степени замещения x

ласти составов. Так, при увеличении x от 0 до 0,5 частота ν_{b-l} постепенно увеличивается на 21 см^{-1} от 380 см^{-1} для NdCoO_3 до 401 см^{-1} для $\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$, а частота ν_{b-h} при этом уменьшается лишь на 6 см^{-1} . Однако в области составов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой ромбически искаженного перовскита увеличение степени замещения x от 0,5 до 1,0 приводит к уменьшению частоты ν_{b-l} всего лишь на 3 см^{-1} , а частота ν_{b-h} в этой области составов уменьшается значительно больше (на 31 см^{-1}). Такое поведение зависимости частот деформационных колебаний ν_{b-h} , ν_{b-l} при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} в твердых растворах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приводит к постепенному уменьшению разности частот ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\nu_{b-h} - \nu_{b-l}$) от 91 см^{-1} для NdCoO_3 до 36 см^{-1} для NdGaO_3 (рис. 3, кривая 2).

Результаты измерений электропроводности образцов кобальтитов-галлатов неодама $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приведены на рис. 4. Из исследованных кобальтитов-галлатов наибольшая полупроводниковая электропроводность наблюдается у NdCoO_3 (при 950 К $\sigma = 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} от 0 до 1 она постепенно уменьшается. Удельная электропроводность $\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$, NdGaO_3 при 950 К равна $1,7 \cdot 10^{-3}$, $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. Такое значительное уменьшение удельной электропроводности образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости. При замещении некоторой доли ионов Co^{3+} с частично заполненной $3d$ -оболочкой ионами Ga^{3+} с полностью заполненной $3d$ -оболочкой происходит «электрический» обрыв ряда $(\text{Co}^{3+} \cdot e) + \text{Co}^{3+} + \dots + \text{Co}^{3+}$, по которому перемещается электрон (полярон малого радиуса) от иона кобальта ($\text{Co}^{3+} \cdot e$) к ближайшему иону Co^{3+} . При

этом величина аномалии на температурной зависимости полупроводниковой электропроводности NdCoO_3 постепенно уменьшается с увеличением x (рис. 4, кривые 1—5), и при $x > 0,5$ она практически отсутствует (рис. 4, кривые 6—8). Возможно, это связано с эффектом перколяции и при уменьшении содержания ионов Co^{3+} , ответственных за протекание в кобальтатах фазового перехода полупроводник — металл, ниже критического значения ($1 - x < 0,45$) этот фазовый переход исчезает. При этом следует отметить, что критическая величина степени замещения x ионов кобальта в NdCoO_3 ионами галлия, приводящая к исчезновению фазового перехода полупроводник — металл, хорошо совпадает с положением морфотропной границы ($x \approx 0,55$) перехода кристаллической структуры твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ от кубической к ромбической.

Для образцов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x \leq 0,5$ на зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} наблюдаются по три линейных участка (рис. 4, кривые 1—5). Один из них расположен в начале исследованного интервала температур 300—1050 К и соответствует низкотемпературному участку, другой — в конце этого ис-

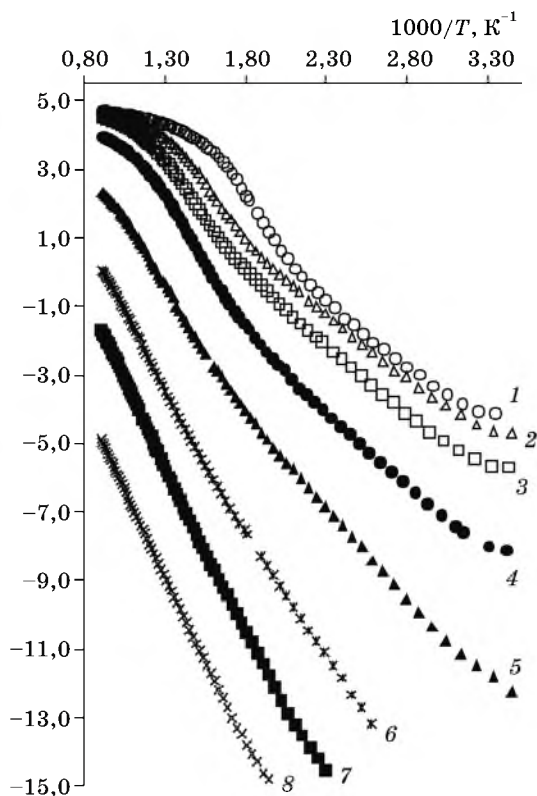


Рис. 4. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x = 0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,5 (5), 0,7 (6), 0,8 (7), 0,9 (8)

следованного интервала температур и соответствует высокотемпературному участку. Третий участок расположен в промежуточной области температур, в которой наблюдается наиболее значительное увеличение электропроводности при повышении температуры. Переход от промежуточного участка к высокотемпературному происходит плавно с постепенным уменьшением величины температурного коэффициента электропроводности. В этой области температур электропроводность постепенно приближается к своему максимальному значению и при температурах выше 1100 К она, вероятно, носит металлический характер. Для образцов твердых растворов с большим содержанием галлия ($x > 0,5$) (рис. 4, кривые 6—8) имеется лишь два или один линейный участок на зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} , что свидетельствует об отсутствии у этих твердых растворов в исследованном интервале температур фазового перехода полупроводник — металл.

По линейным участкам зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} определены энергии активации электропроводности образцов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ для областей низких, промежуточных и высоких температур (E_{A_1} , E_{A_2} , E_{A_3} соответственно), которые приведены в таблице. В таблице приведены также интервалы температур низкотемпературных (ΔT_1) и промежуточных (ΔT_2) линейных участков. Они показывают, что при увеличении степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} интервал температур низкотемпературного линейного участка постепенно увеличивается от 95 К для NdCoO_3 до 530 К для $\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$, и для последнего твердого раствора этот участок является единственным.

Коэффициент термоЭДС (α) для NdCoO_3 при 335 К равен $-0,170 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (рис. 5, кривая 1). При увеличении температуры до 396 К α принимает минимальное значение ($-0,200 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и при дальнейшем повышении темпе-

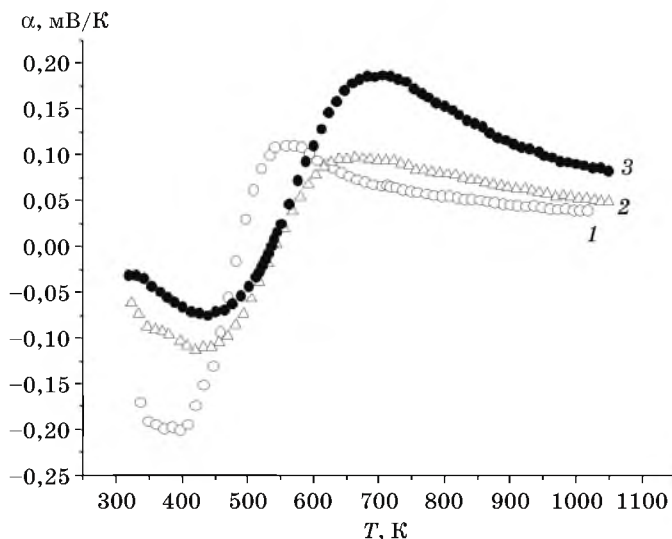


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x = 0$ (1), 0,1 (2), 0,3 (3)

ратуры возрастает, проходит через 0 при 490 К, достигает максимального значения при ≈ 560 К ($\alpha = 0,110$ мВ $\cdot$ К $^{-1}$), затем постепенно уменьшается. Подобная температурная зависимость коэффициента термоЭДС для монокристалла LaCoO_3 приведена в работе [10]. Подобную температурную зависимость коэффициента термоЭДС имеют и исследованные твердые растворы $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $0 < x \leq 0,3$ (рис. 5, кривые 2, 3). Однако частичное замещение ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} увеличивает приблизительно на 45 К температуру, при которой коэффициент термоЭДС (α) принимает минимальное отрицательное значение, и температуру, при которой происходит смена знака α от отрицательного к положительному. При этом увеличение степени замещения x до 0,3 приводит к уменьшению абсолютного значения коэффициента α с отрицательным знаком при температурах минимума: от $-0,200$ мВ $\cdot$ К $^{-1}$ для NdCoO_3 до $-0,075$ мВ $\cdot$ К $^{-1}$ для $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ при температурах 396 и 438 К соответственно. Максимальная величина коэффициента термоЭДС (α) с положительным знаком, наоборот, увеличивается при увеличении степени замещения x до 0,3: от значения $\alpha = 0,110$ мВ $\cdot$ К $^{-1}$ для NdCoO_3 до $0,188$ мВ $\cdot$ К $^{-1}$ для $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ при температурах 560, 705 К соответственно.

Коэффициент термоЭДС твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значением $x = 0,5; 0,7$ в интервале температур 350—1050 К имеет положительный знак. Для некоторых полупроводников с единственным типом носителей тока справедливо соотношение $\alpha = C - A \ln \sigma$ [11]. Теоретически рассчитанный коэффициент A равен $k/e = 86,17 \cdot 10^{-6}$ Дж/(Кл $\cdot$ К), где k — постоянная Больцмана, e — элементарный заряд. Для образцов твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значением $x = 0,1; 0,3; 0,5$ линейная зависимость α от $\ln \sigma$ удовлетворительно выполняется на двух участках, для которых определены коэффициенты A ,

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур (E_{A_1} , E_{A_2} , E_{A_3} соответственно) и интервалы температур ΔT_1 , ΔT_2 для низко- и промежуточнотемпературных линейных участков зависимостей $\ln \sigma$ от T^{-1} соответственно, коэффициенты A_1 , A_2 уравнения $\alpha = C - A \ln \sigma$

Состав	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	E_A , эВ			$A \cdot 10^6$, Дж / (Кл $\cdot$ К)	
			E_{A_1}	E_{A_2}	E_{A_3}	A_1	A_2
NdCoO_3	95	140	0,30	0,62	0,07	50,1	87,9
$\text{NdCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	135	174	0,31	0,56	0,11	27,9	59,2
$\text{NdCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	160	180	0,34	0,59	0,16		
$\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$	155	194	0,36	0,67	0,24	55,4	82,5
$\text{NdCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$	245	245	0,51	0,67	0,39	31,8	64,0
$\text{NdCo}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{O}_3$	285	—	0,62	0,76	—		
$\text{NdCo}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_3$	560	—	0,85	—	—		
$\text{NdCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$	530	—	0,87	—	—		

приведенные в таблице. Значения A_2 (высокотемпературный участок) для NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ равны $87,9 \cdot 10^{-6}$, $82,5 \cdot 10^{-6}$ Дж/(Кл · К) соответственно и близки к теоретическому значению. Величины A_1 (средний интервал температур 850—980 К) для исследованных кобальтитов-галлатов неодима со значениями $0 \leq x \leq 0,5$ в 1,5—2 раза меньше величин A_2 для этих же образцов (таблица).

Долю ионов Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность, т. е. являющихся донорами носителей тока в образцах определенного состава, от их содержания в исследованных кобальтитах-галлатах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ рассчитывали для различных температур по уравнению $\alpha = \frac{e}{k} \ln \frac{1-y}{y}$, полученному для

перескокового механизма электропроводности [12]. Установлено, что для NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ при повышении температуры от 710 до 1004 К доля ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность, увеличивается от 31 и 25 % до 39 и 35 % соответственно. Для твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со значениями $x = 0,3$ и $0,5$ увеличение температуры от 775 до 1050 К приводит к увеличению доли ионов Co^{3+} (y), ответственных за электропроводность, от величин 13 и 15 % до 25 и 30 % соответственно. Эти расчеты показывают, что не все ионы кобальта Co^{3+} в твердых растворах $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ являются донорами носителей тока (электронов, дырок) и при температурах порядка 1000 К таковыми является не более 40 % от общего количества ионов в соответствующих твердых растворах.

ВЫВОДЫ

Установлено, что в системе NdCoO_3 — NdGaO_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, кристаллизующихся в кубической структуре перовскита при значениях $0 \leq x \leq 0,5$ и в структуре ромбически искаженного перовскита для $0,5 < x \leq 1,0$. Параметр a_K кубической структуры, параметры a_0 , b_0 , c_0 ромбически искаженной структуры перовскита и объем их элементарных ячеек при увеличении степени замещения x увеличиваются линейно. Установлено, что морфотропная граница, разделяющая области твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с кубической и ромбически искаженной структурой перовскита, расположена около состава твердого раствора с $x \approx 0,55$.

ИК-спектры твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, полученные в интервале волновых чисел 350—900 см^{-1} , состоят из одной или двух полос поглощения (ν_s , ν_{s-h} , ν_{s-l}), обусловленных валентными колебаниями, и двух полос поглощения (ν_{b-h} , ν_{b-l}), обусловленных деформационными колебаниями.

Установлено, что величина аномалии на температурной зависимости электропроводности NdCoO_3 постепенно уменьшается с увеличением x , и при $x > 0,5$ она практически отсутствует. Коэффициент термоЭДС (α) для $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $0 \leq x \leq 0,3$ при комнатной температуре имеет отрицательное значение. При увеличении температуры α возрастает, проходит через 0 при 490—540 К, достигает максимального значения при 550—700 К и затем уменьшается. В интервале температур 850—1050 К для двух участков коэффициент термоЭДС связан с $\ln \sigma$ соотношением $\alpha = C - A \cdot \ln \sigma$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao* // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021—1032.
2. *Radaelli P. G., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 6. P. 094408-1—094408-9.
3. *Zobel C., Kriener M., Bruns D.* et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 3. P. 020402-1—020402-3.
4. *Itoh M., Mori M., Yamaguchi S.* et al. // Physica B. 1999. Vol. 259. P. 902—903.
5. *Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S.* et al. // Physica B. 2000. Vol. 281—282. P. 510—511.
6. *Mahendiran R., Raychaudhuri A. K.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 22. P. 16044—16052.
7. *Solovykh T. K., Troyanchuk I. O., Khalyavin D. D.* et al. // Phys. Stat. sol. 1999. (a) 172. P. 485.
8. Powder Diffraction File. Newtown Square: ICDD. 2001 (№ 25—1064, № 81—2294).
9. *Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
10. *Dordor P., Joiret S., Doumerc J. P.* et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. Vol. 93, № 1. P. 321—328.
11. *Иоффе А. Ф.* Физика полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 491 с.
12. *Robert R., Bocher L., Trottmann M.* et al. // Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. P. 3893—3899.

УДК 541.128.13

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, А. С. ЛАВИЦКАЯ,
О. А. АЛИСИЕНОК, И. М. ЖАРСКИЙСИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОЗИТА
SiO₂—TiO₂ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с разработкой методов получения композитных материалов на основе смешанных оксидов, перспективных в качестве прекурсоров керамических сред для лазеров, компонентов стекол с низким коэффициентом линейного термического расширения, катализаторов и фотокатализаторов различных процессов, материалов фотоники. Композиты получают золь-гель методами соосаждения и молекулярного наслаивания в виде порошков, пленок, волокон, материалов со структурой «ядро—оболочка».

При использовании композитов SiO₂—TiO₂ в качестве катализаторов или фотокатализаторов активным компонентом является преимущественно диоксид титана. Установлено, что в некоторых реакциях композит SiO₂—TiO₂ проявляет большую каталитическую активность, чем TiO₂ [1—2]. Это связано с более развитыми структурно-сорбционными свойствами диоксида кремния и изменением характера кристаллизации в такой системе. Так как каталитические реакции протекают в основном на поверхности катализатора, целесообразно использование структур «ядро—оболочка», где TiO₂ в виде на-

норазмерных частиц распределен на поверхности SiO₂ [3]. Это позволяет уменьшить количество диоксида титана в композите и, соответственно, снизить стоимость получаемого продукта.

Целью нашего исследования было изучение влияния природы исходных компонентов, условий получения, температуры обработки композитов на их свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты SiO₂—TiO₂ получали в виде осажденного порошка [4]. В качестве исходных компонентов использовали органические производные — ТЭОС и ТИПТ, а также неорганические — жидкое стекло и раствор TiOCl₂. Раствор TiOCl₂ получали окислением TiCl₃ азотной кислотой в присутствии воды. С целью улучшения структурных характеристик и условий кристаллизации композита проводили гидротермальную обработку образцов в автоклаве при температуре 140—200 °С в течение 4—12 часов.

Образцы со структурой «ядро—оболочка» получали из предварительно синтезированного золя TiO₂ и суспензии сферических частиц SiO₂ размером ~ 300—350 нм.

Определяли фильтрационные характеристики композитов путем оценки коэффициента фильтрации естественно уплотненного осадка K_f , см/с [5], а содержание TiO₂ — фотоколориметрически согласно ГОСТ 2642.6—97, погрешность составляла ±0,2 отн. %. Удельную поверхность $S_{уд}$ измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот, фенол (в растворе *n*-гептана). Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Paulik—Paulik—Erdey в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20—980 °С при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 5—10 град/мин, рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11\div70$ со скоростью 2 град/мин. Размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера [6]. Исследование морфологии частиц композитов проводили на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM-5610 LV. Электрокинетический потенциал измеряли методом макроэлектрофореза при различных значениях pH суспензии образцов для определения изоэлектрической точки [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения и некоторые свойства композитов представлены в таблице. Видно, что с использованием органических и неорганических производных кремния и титана возможно получение композиционного материала, обладающего развитой удельной поверхностью. Применение неорганических производных имеет ряд преимуществ: отсутствие органических растворителей, на порядок меньшая стоимость продукта. Отметим, что и в том, и в другом случае необходима стадия удаления побочных продуктов синтеза.

Изменение pH дисперсионной среды на заключительном этапе созревания осажденного продукта позволяет не только увеличить его дисперсность (см. образцы 5 и 6, таблица), но и интенсифицировать процесс фильтрации.

Условия получения и свойства композитов

Условия синтеза							$S_{уд}^*$ (ф/а), м ² /г
Композит	Прекурсоры Ti и Si, осадитель	$v(H_2O)/$ $\Sigma v(TiO_2 +$ $+ SiO_2)$	Концентрация твердой фазы, в пересчете на оксиды, масс. %	Состав композита (TiO ₂ : SiO ₂), масс. % (расч.)	pH; T, °C; K _ф , см/с	Промывка	
Органические прекурсоры							
1	ТИПТ, ТЭОС	15,1	1,7	92 : 8	—	—	302/ 307
2	ТИПТ, ТЭОС	12,5	1,7	50 : 50	—	—	378/ 384
3	ТИПТ, ТЭОС, NH ₄ OH	71,9	0,5	12 : 88	K _ф = 5,1 · 10 ⁻⁷	—	203,5/ —
Неорганические прекурсоры							
4	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	244,6	1,6	92 : 8	pH 8,4; K _ф = 8,13 · 10 ⁻⁶	—	176/—
5	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	259	1,7	58 : 42	pH 7,8	CH ₃ COOH	265/ 300
6	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	259	1,7	58 : 42	pH 7,8	NH ₄ OH	186/ 227
7	TiOCl ₂ , ж. с.	95	3,4	12 : 88	pH 10,0; K _ф = 2,85 · 10 ⁻⁵	CH ₃ COOH	325/—
Влияние концентрации твердой фазы							
8	ТИПТ, ТЭОС	12,5	1,7	50 : 50	—	—	378/ 384
9	ТИПТ, ТЭОС	12,5	3,1	50 : 50	—	—	219/—
10	ТИПТ, ТЭОС	13,1	8,3	50 : 50	—	—	211/—
11	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	227	1,75	65 : 35	8,2	—	194/—
12	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	107,3	3,4	65 : 35	8,7	—	161/—
Гидротермальная обработка							
13	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	196,5	1,7	57 : 43	pH 7,64 (140 °C; 10 ч)	CH ₃ COOH	178
14	TiOCl ₂ , (NH ₄) ₂ CO ₃	236,8	1,7	100 : 0	pH 7,7 (200 °C; 4 ч)	центрифу- гирование	62
15	TiOCl ₂ , ж. с., (NH ₄) ₂ CO ₃	244,6	1,6	92 : 8	pH 8,38 (150 °C; 12 ч)	CH ₃ COOH; центрифу- гирование	110

* — удельная поверхность, определенная адсорбцией: ф — из раствора фенола в гептане, а — азота.

При получении композита со структурой «ядро—оболочка» варьировали значения pH золя TiO₂ и суспензии SiO₂, а также pH конечной дисперсной системы.

Можно предположить, что основным механизмом формирования структуры «ядро SiO₂ — оболочка TiO₂» является электростатическое взаимодействие частиц, имеющих противоположные заряды и отличающихся размерами. Частицы золя TiO₂ малого размера, имеющие в области pH < 6 положительный заряд, притягиваются к большим противоположно заряженным частицам диоксида кремния, образуя на его поверхности оболочку. После того, как вся поверхность SiO₂ покрыта диоксидом титана, последний начинает формировать собственную фазу.

На рис. 1 представлены результаты определения зависимости ξ -потенциала образцов от pH. Кривые 1 и 3 — типичные зависимости электрокинетического потенциала диоксидов кремния и титана. Кривая ξ -потенциала композита 2 близка к типичной зависимости для диоксида титана, что указывает на формирование покрытой этим веществом структуры.

Изображения исходного диоксида кремния и композита SiO₂—TiO₂ показаны на рис. 2. Видно, что размер отдельных частиц во втором случае больше, что также объясняется формированием покрытия диоксида титана на поверхности SiO₂.

Результаты, полученные нами при исследовании композитов со структурой «ядро—оболочка», показывают, что основными факторами, обеспечивающими получение продукта требующейся морфологии, являются размеры и поверхностный заряд частиц исходных компонентов, а также pH образующейся дисперсной системы.

Актуальность исследования термической стабильности структурно-сорбционных свойств композита связана с тем, что многие каталитические процессы с его участием происходят при повышенных температурах. Ранее [4]

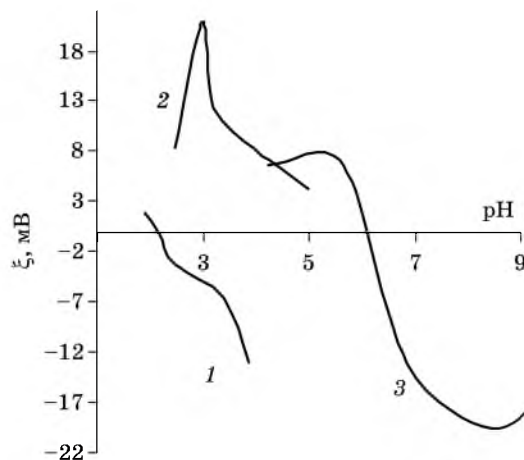


Рис. 1. Зависимость ξ -потенциала образцов со структурой «ядро—оболочка» от pH: 1 — SiO₂; 2 — композит TiO₂—SiO₂; 3 — TiO₂

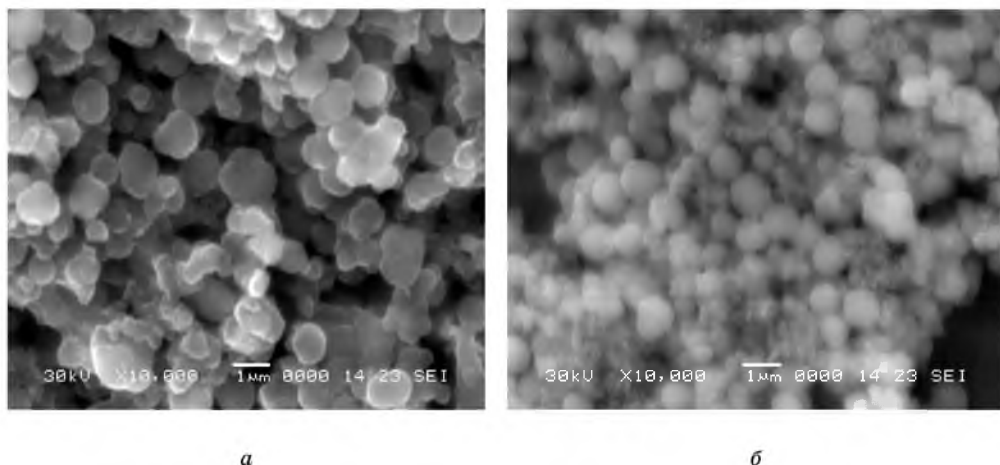


Рис. 2. Морфология (а) исходного SiO_2 и (б) композита $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ со структурой «ядро—оболочка»

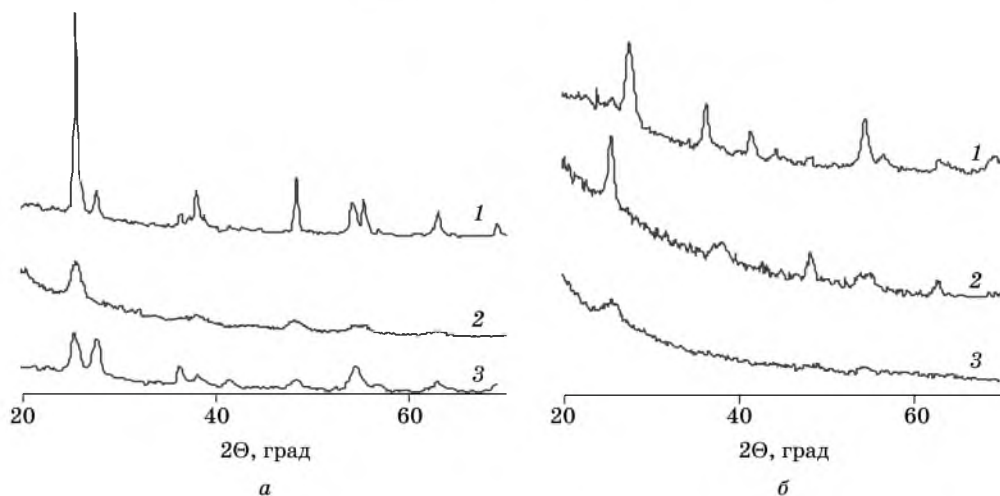


Рис. 3. Рентгенограммы композитов

a — 90 % TiO_2 — 10 % SiO_2 (1 — 650 °С, 3 ч; 2 — нагрев до 1000 °С (композит 1, таблица); 3 — гидротермальная обработка при 150 °С, 12 ч (композит 15, таблица)); *б* — 50 % TiO_2 — 50 % SiO_2 (1 — гидротермальная обработка при 140 °С, 10 ч (композит 13, таблица) и 2 — нагрев до 1000 °С; 3 — 650 °С, 5 ч (композит 2, таблица))

показано, что при увеличении температуры обработки до 350 °С удельная поверхность композита уменьшается. Наиболее существенное снижение удельной поверхности характерно для образцов, содержащих ≥ 50 мол. % TiO_2 , и обусловлено в основном кристаллизацией титансодержащего компонента. Установлено, что композиционный материал, содержащий ≤ 10 мол. % TiO_2 , рентгеноаморфен до 1000 °С. Ингибирование кристаллизации TiO_2 в данном

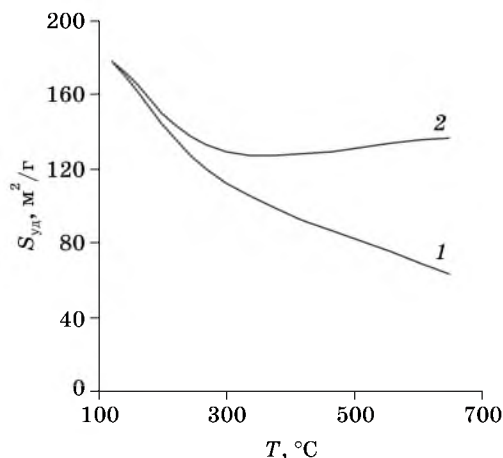


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности композита от температуры:

1 — до и 2 — после гидротермальной обработки

случае может быть связано с особенностями метода получения композита, обеспечивающего гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне. Благодаря этому становится возможным замещение титаном кремния в тетраэдрах SiO₄ при сохранении тетраэдрической координации по кислороду, что препятствует образованию локальных областей, обогащенных титаном, и формированию жизнеспособных зародышей TiO₂.

По данным дифференциально-термического анализа, кристаллизация аморфного TiO₂ начинается при 300—310 °C, а при содержании его в композите ≥ 50 мол. % — при 515—625 °C. Структура кристаллической фазы (анатаз или рутил, или их смесь) определяется количеством титансодержащего компонента в композите и температурой обработки (рис. 3).

Гидротермальная обработка осажденного продукта при 140—150 °C приводит к фазовой сепарации компонентов в композите, что способствует протеканию процесса кристаллизации титансодержащего компонента при более низкой температуре. Размер кристаллитов TiO₂, оцененный по уравнению Шеррера, составил 13—15 нм.

Как видно из таблицы, удельная поверхность, связанная с дисперсностью образцов, в случае гидротермально обработанного композита заметно выше по сравнению с TiO₂, (таблица, образцы 13—15). Гидротермальная обработка позволяет обеспечить сохранение высокого уровня дисперсности при повышенных температурах, что связано с присутствием в продукте кремнийсодержащего компонента (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами гомогенного соосаждения и ориентированного наращивания синтезированы композиты на основе оксидов титана и кремния, имеющие морфологию «ядро SiO₂ — оболочка TiO₂». Установлено, что независимо от природы исходных компонентов удельная поверхность композита возрастает с увеличе-

нием доли кремнеземсодержащего компонента и уменьшается при термической обработке. Повысить термическую стабильность структурно-адсорбционных характеристик можно путем гидротермальной обработки образцов и увеличением в композите доли кремнеземсодержащего компонента. Гидротермальная обработка композита способствует разделению фаз и кристаллизации титаносодержащего компонента при температурах на 150–200 °С ниже по сравнению с температурами прокаливания на воздухе, при этом сохраняются размеры кристаллитов TiO_2 на уровне единиц нанометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim Y. K., Kim E. Y., Whang C. M. et al. // J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 2005. Vol. 33. P. 87–91.
2. Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A. B. et al. // Applied Catalysis A General. 2004. Vol. 273. P. 47–53.
3. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. Vol. 133. P. 147–151.
4. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хім. навук. 2007. № 2. С. 5–11.
5. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. М.: Химия, 1980. 207 с.
6. Ивашкевич Л. С., Каратаева Т. П., Ляхов А. С. Рентгеновские методы в химических исследованиях. Минск: БГУ, 2001.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

УДК 544.723+546.723'722-31

И. Г. ГОРИЧЕВ, Е. О. ЗАБЕНЬКИНА,
А. Д. ИЗОТОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ОКСИЭТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МАГНЕТИТЕ

При эксплуатации теплоэнергетического оборудования на теплонесущих поверхностях неизбежно образуются солеотложения, которые в большинстве случаев являются железоокисными, а основу их составляет магнетит. Современным направлением в исследованиях по удалению железосодержащих осадков является применение комплексообразующих веществ. Одним из наиболее перспективных представителей таких веществ является оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), обладающая рядом ценных свойств: большой железоемкостью, малой коррозионной активностью, высокой скоростью растворения оксидов [1, 2], безопасностью и простотой в обращении, сравнительно невысокой стоимостью. По сравнению с минеральными кислотами, которые применяются в травлении металлических поверхностей, повышение концентрации увеличивает скорость растворения магнетита в растворах ОЭДФ. Это наглядно иллюстрирует рис. 1.

Кроме этого, ОЭДФ ускоряет растворение магнетита. На скорость его растворения влияет концентрация и pH растворов ОЭДФ. В области значений pH (1,5—1,6) наблюдается максимум скорости растворения. В предыдущих работах [3—5] установлено, что наличие максимума связано с адсорбцией потенциалопределяющей частицы. Из-за отсутствия схемы и оптимальной модели объяснения адсорбции на межфазной границе магнетит/ОЭДФ развитие комплексонных технологий в теплоэнергетике заторможено. В этой связи нами было исследовано влияние адсорбции ОЭДФ на магнетите.

Цель работы заключается в получении экспериментальных данных по адсорбции ОЭДФ на магнетите, в установлении зависимости скорости растворения магнетита от pH, концентрации растворов ОЭДФ, а также в моделировании адсорбционных явлений с позиций кислотно-основных свойств на границе магнетит/ОЭДФ.

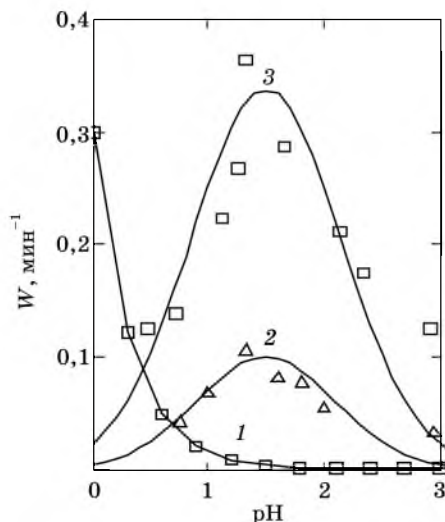


Рис. 1. Зависимость скорости растворения магнетита в ОЭДФ (60 °С) при концентрации ОЭДФ (моль/дм³): 1 — контроль (растворение Fe_3O_4 в H_2SO_4); 2 — 0,01; 3 — 0,1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения и моделирования процессов адсорбции ОЭДФ были исследованы влияние pH и концентрации на величину адсорбции комплексона на магнетите. Изменение концентрации комплексона определяли с помощью фосфат-ионов в азотной кислоте по методике, описанной в [6]. К слегка подкисленному раствору, содержащему до 0,70 мг ОЭДФ, последовательно добавили 5 см³ азотной кислоты (1 : 1), 5 см³ раствора ванадата и 5 см³ раствора молибдата. После прибавления каждого реагента раствор перемешивали и разбавляли водой до 50 см³. Через 30 мин измеряли поглощение раствора при 400 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

Величину адсорбции определяли по разности концентрации комплексона до и после добавления магнетита в растворы при разных pH и концентрации ОЭДФ. Для этого к 50 см³ раствора, содержащего определенную концентрацию ОЭДФ, добавляли 5 г магнетита (площадь поверхности составляла 5 м²/г). Величина адсорбции Γ (ОЭДФ) = $C_{\text{исх}}(\text{ОЭДФ}) - C_{\text{кон}}(\text{ОЭДФ})$ [2].

В качестве объекта исследования выбран магнетит квалификации «чда». Для изучения кислотно-основных свойств использовали методику потенциометрического титрования [4]. Измерение pH при потенциометрическом титровании проводили на иономере И-130 с хлорсеребряным электродом. Оксид Fe_3O_4 отмывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, затем высушивали в течение суток при $T = 378$ К. Для фонового раствора использовали перекристаллизованный хлорид калия квалификации «осч». Подкисление раствора проводили с помощью раствора HCl ,

приготовленного из фиксаля. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Титрование проводили 0,05 М раствором КОН в герметичной термостатированной ячейке ($T = 303$ К). Масса навески магнетита составляла 1 г на 50 см³ раствора. Концентрация растворов фонового электролита KCl составляла 0,01, 0,1 и 1 моль/дм³.

Кислотно-основные свойства поверхности оксидов металлов определяют основные характеристики, которые регулируют протекание равновесных и кинетических процессов на границе оксид/раствор. Методы потенциометрического титрования суспензий оксидов позволяют рассчитать константы равновесий, устанавливающихся на границе оксид/комплексон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по адсорбции ОЭДФ на магнетите приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, величина адсорбции увеличивается с ростом концентрации ОЭДФ в растворе и понижением pH соответственно.

Для первичного описания адсорбционных закономерностей на оксиде железа использовали изотерму Ленгмюра $\beta c = \Theta/1 - \Theta$, где Θ — степень покрытия; β — константа адсорбционного равновесия, дм³/моль; c — объемная концентрация, моль/дм³.

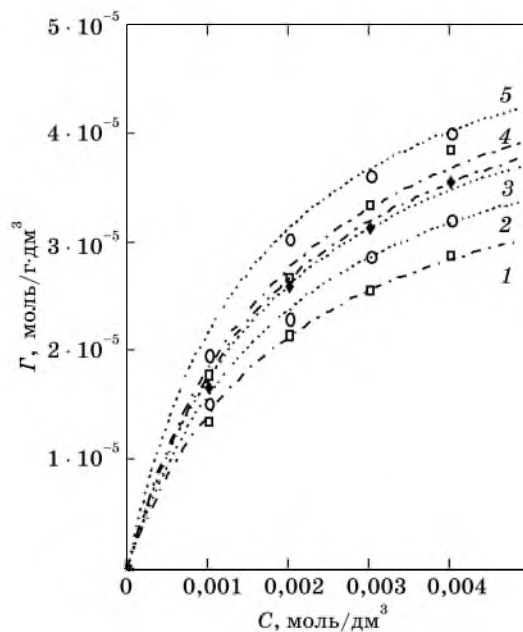


Рис. 2. Зависимость адсорбции ОЭДФ на поверхности магнетита от ее концентрации в растворе при различных значениях pH: 1 — 4,02; 2 — 3,01; 3 — 2,52; 4 — 2,03; 5 — 1,51; точки — опытные данные; линии — модельные кривые по уравнению (1)

С целью расчета адсорбционных параметров ОЭДФ на магнетите экспериментальные данные обрабатывали методом регрессионного анализа по программам в среде MathCad 13. Найденные адсорбционные параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбционные параметры по изотерме Ленгмюра
при адсорбции ОЭДФ на магнетите

pH	1,51	2,03	2,52	3,01	4,02
Γ_0 , моль/дм ³ · г	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$
k , моль/дм ³ · г	$10^{-2,8}$	$10^{-2,7}$	$10^{-2,7}$	$10^{-2,7}$	$10^{-2,7}$

При использовании изотермы не учитывалось влияние двойного электрического слоя (ДЭС) на границе оксид/комплексон, то есть не рассматривали влияние потенциала и заряда на величину константы адсорбционного равновесия. Согласно современным представлениям при количественном описании адсорбционных закономерностей необходимо учитывать кислотно-основные характеристики оксидных фаз. Поэтому нами была исследована природа кислотно-основных равновесий и адсорбционных центров, возникающих на границе оксид/комплексон. Величина адсорбции связана с кислотно-основными характеристиками магнетита.

Для расчета кислотно-основных констант использовали результаты титрования фонового электролита и суспензии магнетита, представленные на рис. 3.

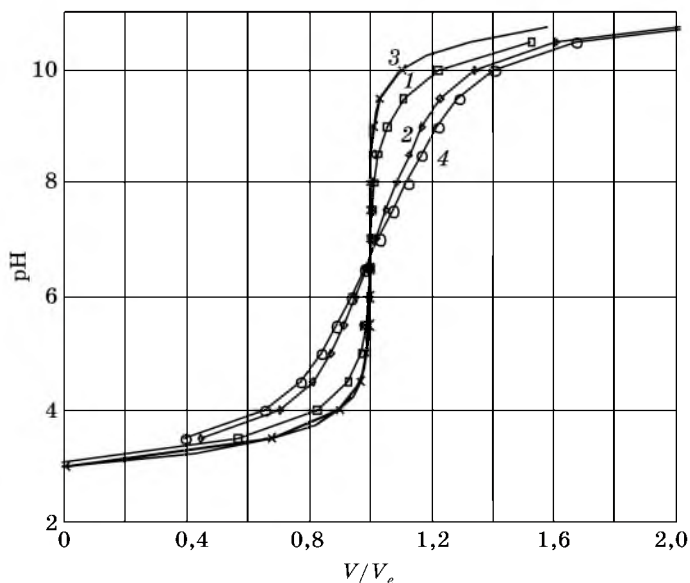


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования суспензии магнетита при различных концентрациях фонового электролита KCl (моль/дм³):
1 — 0,1; 2 — 0,01; 3 — 0,001; 4 — 1

При контакте оксидов металлов с раствором происходит адсорбция потенциалоопределяющих ионов H^+ , образующихся в том числе и в результате диссоциативной хемосорбции воды [4]. Адсорбция потенциалоопределяющих ионов всегда сопровождается соадсорбцией анионов и десорбцией катионов электролита. В результате устанавливаются кислотно-основные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида (q) и потенциал (ϕ_0) ионной части ДЭС.

Расчет осуществляли на основе уравнения кривых титрования фонового электролита [2]:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma c_{\text{KOH}} \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} \right) - K_w = 0, \quad (1)$$

где γ — коэффициент активности H^+ , V_e — эквивалентный объем щелочи с концентрацией $[KOH]$, израсходованной на титрование HCl с известной концентрацией, V_0 — начальный объем раствора до титрования, K_w — ионное произведение воды.

Из уравнения титрования суспензии оксида

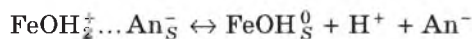
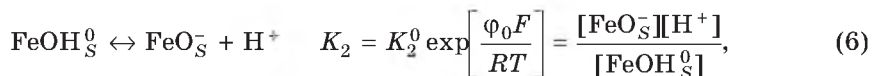
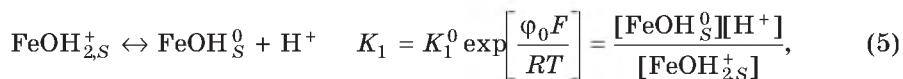
$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma c_{\text{KOH}} \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} [H_s^+] \right) - K_w = 0 \quad (2)$$

рассчитывали величину адсорбции протонов (в моль/дм³) и зарядов ионов водорода (в Кл/см²):

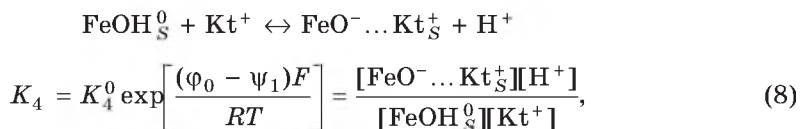
$$[H_s^+] = \left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{\text{KOH}} - \frac{a_{H^+}^2 - K_w}{a_{H^+} \gamma} \right) \text{ и } q = [H_s^+] \frac{F}{mS}, \quad (3 \text{ и } 4)$$

где F — число Фарадея; m — масса оксида в суспензии, г/дм³; S — поверхность оксида, м²/г.

Величина заряда q определяется видом равновесий на границе оксид/раствор. Согласно принятым в литературе закономерностям, на границе оксид/электролит существуют следующие равновесия [2]:



$$K_3 = K_3^0 \exp \left[\frac{(\phi_0 - \psi_1)F}{RT} \right] = \frac{[FeOH_S^0][H^+][An^-]}{[FeOH_2^+ \dots An_S^-]}, \quad (7)$$



где $[\text{FeOH}_S^0]$ — концентрация активных центров на незанятой поверхности (моль/см² или Кл/см²); $[\text{FeOH}_{2S}^+]$, $[\text{FeOH}_2^+ \dots \text{An}_S^-]$, $[\text{FeO}^- \dots \text{Kt}_S^+]$ и $[\text{FeO}_S^-]$ — поверхностные концентрации адсорбированных частиц, Кл/см²; φ_0 и ψ_1 — значения потенциалов в различных плоскостях ионной части ДЭС; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К. Таким образом, оксидные суспензии магнетита ведут себя как двухосновные кислоты за счет возникновения четырех кислотно-основных равновесий.

При расчете констант кислотно-основных равновесий было выведено, что величина заряда q в этом случае описывается уравнением вида:

$$q = -N_S F \frac{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \text{sh} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{c_{\text{H}_0^+}}{c_{\text{H}^+}} \right) \right) + \text{sh} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{c_{\text{H}_0^+}}{c_{\text{H}^+}} \right) \right)}{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \text{ch} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{c_{\text{H}_0^+}}{c_{\text{H}^+}} \right) \right) + \text{ch} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{c_{\text{H}_0^+}}{c_{\text{H}^+}} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2c_{\text{H}_0^+}}}, \quad (9)$$

где K_1^0 , K_3^0 — константы равновесий; K_{01} — интегральная емкость в плотной части ДЭС; φ_0 — потенциал в ионной части ДЭС; в первом приближении зависимость скачка потенциала на границе оксид/раствор можно описать уравнением Нернста $\varphi_0 = \gamma_{0,059}(\text{pH}_0 - \text{pH})$.

Зависимость заряда поверхности магнетита при различных pH приведена на рис. 4, из которого следует, что при pH меньше pH₀ 6,7 поверхность оксида заряжена положительно и на ней могут адсорбироваться отрицательно заряженные анионы и ионы ОЭДФ.

В результате сопоставления экспериментальных значений заряда магнетита, полученного из данных титрования и теоретических величин заряда, рассчитанного по уравнению (9), были найдены следующие величины констант кислотно-основных равновесий, которые приведены в табл. 2.

Для моделирования процессов адсорбции необходимо знать распределение различных ионов ОЭДФ в зависимости от pH. Для расчета распределения ионов использовали систему уравнений материального баланса по ОЭДФ, уравнения кислотно-основных равновесий и значения их констант и уравнения протонного баланса. При моделировании были использованы следующие константы равновесия, приведенные в табл. 3.

Таблица 2

Значения констант кислотно-основных равновесий
на границе магнетит/электролит

pH ₀	pK ₁ ⁰	pK ₂ ⁰	pK ₃ ⁰	pK ₄ ⁰
6,70	4,40	9,00	6,33	7,07

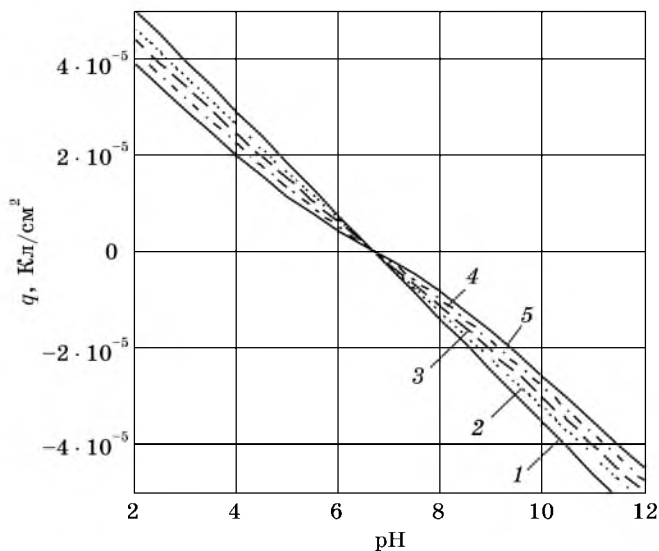


Рис. 4. Зависимость заряда поверхности магнетита от pH при различных концентрациях фонового электролита KNO_3 :
1 — 1; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-5}

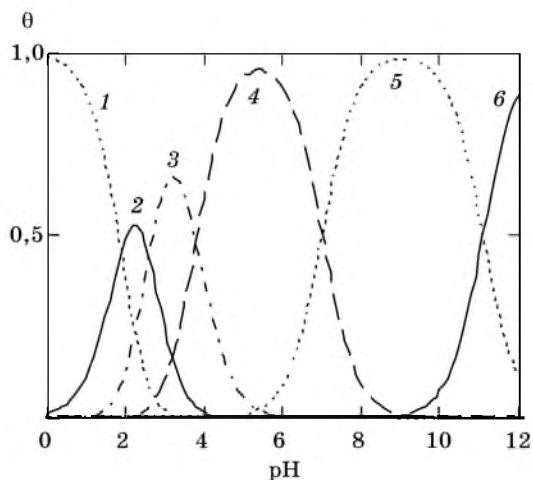


Рис. 5. Относительное распределение ионов ОЭДФ при различных значениях pH:
1 — H_5Y^0 ; 2 — H_4Y^{-1} ; 3 — H_3Y^{-2} ; 4 — H_2Y^{-3} ;
5 — HY^{-4} ; 6 — Y^{-5}

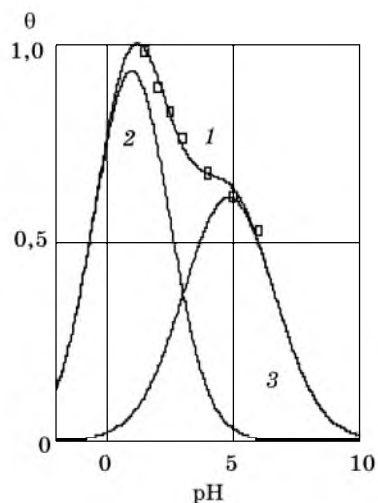


Рис. 6. Зависимость степени адсорбции ОЭДФ ($1,01 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) от pH (1).
Моделирование адсорбции ионов ОЭДФ H_4Y^{-1} (2) и H_2Y^{-2} (3) при различных значениях pH

Таблица 3

Значения кислотно-основных равновесий ОЭДФ

pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0
11,1	7,01	3,8	2,6	1,9

Результаты распределения различных ионов ОЭДФ представлены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что при pH от 1 до 6 существует три формы, которые могут адсорбироваться на поверхности магнетита: H_2Y^{-3} , H_3Y^{-2} , H_4Y^{-1} . Требуется определить, какие из этих частиц адсорбируются на поверхности оксида. Процессы адсорбции комплексонов и их моделирование изучались в работах [7—14]. Из анализа данных распределения ионов ОЭДФ в растворе следует, что зависимость адсорбции от концентрации и pH может быть описана изотермами кислотно-основной модели. Суть модели состоит в том, что на положительно заряженной поверхности магнетита (pH₀ 6,7) адсорбируются отрицательно заряженные ионы ОЭДФ.

Для моделирования процесса адсорбции ионов необходимо учитывать распределение ионов ОЭДФ и константы их адсорбции с учетом кислотно-основных свойств магнетита, которое определяется слагаемым:

$$G_{H^+} = G_{H^+, \infty} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}. \text{ В результате совместного решения имеем:}$$

$$G_{(\text{ОЭДФ})} = G_0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \cdot \frac{K_1 \alpha(H_4Y^-) \cdot c(\text{ОЭДФ}) + K_2 \alpha(H_2Y^{-3}) \cdot c(\text{ОЭДФ})}{1 + K_1 \alpha(H_4Y^-) \cdot c(\text{ОЭДФ}) + K_2 \alpha(H_2Y^{-3}) \cdot c(\text{ОЭДФ})}.$$

Как видно из рис. 6, адсорбция ионов ОЭДФ хорошо описывает адсорбционные закономерности двумя формами.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа экспериментальных данных по адсорбции комплексона (ОЭДФ) на магнетите выявлена зависимость адсорбции комплексона (ОЭДФ) от pH и концентрации и идентифицированы поверхностно-активные формы частиц в области оптимальных значений pH.

2. Для объяснения адсорбции предложена кислотно-основная модель, учитывающая особенности строения ДЭС, характеристики сорбента (заряд, потенциал на границе оксид/электролит) и распределение частиц комплексона на поверхности оксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М., Горичев И. Г. // Координационная химия. 1986. Т. 12. С. 3—27.
2. Батраков В. В., Горичев И. Г., Киприянов Н. А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 444—458.
3. Blesa M. A., Kallay N. // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. Vol. 28. P. 111—134.
4. Davis J. A., James R. D., Leckie J. O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63. P. 480—499.
5. Blesa M. A., Boch E. B., Maroto A. J. G. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 98. P. 295—305.

6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. 1971. С. 61—62.
7. Rubio J., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1979. Vol. 68. P. 183—191.
8. Eisenlaur J., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 79. P. 199—211.
9. Nan-Chyen Chang, Healy T.W., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 92. P. 469—478.
10. Nan-Chyen Chang, Healy T. W., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 92. P. 479—488.
11. Nan-Chyen Chang, Healy T. W., Matijevic E. // Finn. Chem. Lett. 1982. P. 90—95.
12. Torres R., Blesa M. A., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1989. Vol. 131. P. 567—569.
14. Bernd N., Sigg L. // J. Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 177. P. 106—121.

УДК 621.762: 621.318

Л. А. БАШКИРОВ, Г. П. ДУДЧИК, Л. Я. КРИСЬКО,
Н. Н. ЛУБИНСКИЙ, С. В. СЛОНСКАЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ

$\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Высококоэрцитивные ферриты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита широко используются для изготовления постоянных керамических магнитов. В системе $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ соединение $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ отсутствует. Однако при наличии стабилизирующего действия La_2O_3 (2,5 масс. %) феррит кальция со структурой магнетоплюмбита образуется, и он также является магнито жестким ферритмагнетиком, пригодным для изготовления постоянных магнитов [1]. Недавно установлено, что при частичном замещении ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно ионами La^{3+} , Co^{2+} образуются твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. На основе твердого раствора $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{19}$ возможно получение анизотропных постоянных магнитов с величиной $(BH)_{\text{макс}}$ выше, чем у постоянных магнитов, изготовленных из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [2].

В литературе отсутствуют сведения о влиянии степени замещения ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} , Co^{2+} на температуру Кюри твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ и такого же гетеровалентного замещения ионов Sr^{2+} , Fe^{3+} в феррите $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ на его физико-химические свойства.

Цель данной работы — синтез ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ и изучение их кристаллической структуры, удельной намагниченности, температуры Кюри, электропроводности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) проводили по технологии изготовления керамики из оксидов Fe_2O_3 , La_2O_3 , Co_3O_4 и карбонатов стронция и кальция SrCO_3 и CaCO_3 марки «чда».

Тщательно перемешанные в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch смеси оксидов и карбонатов прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 5—7 мм, которые затем обжигали на воздухе при 1473 К в течение 5 ч.

После первого предварительного обжига полученные образцы перетирали, прессовали в таблетки и подвергали повторному обжигу при температуре 1543 К в течение 5 ч.

Дифрактограммы исследуемых образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α , Ni-фильтр).

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300—1020 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности брусков размером 5 × 5 × 30 мм путем вжигания серебряной пасты.

Удельную намагниченность порошкообразных образцов в магнитном поле 8,6 кЭ измеряли методом Фарадея в интервале температур 77—800 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы показали, что все полученные образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, за исключением состава со степенью замещения $x = 0,1$, на дифрактограмме которого присутствует небольшой пик самого интенсивного рефлекса $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, были однофазными и имели гексагональную структуру магнетоплюмбита.

На рентгеновских дифрактограммах образцов кальций-содержащих ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x = 0; 0,1$, помимо фазы феррита со структурой магнетоплюмбита, присутствует дифракционный пик $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который отсутствует на дифрактограммах образцов со степенью замещения $x > 0,1$. Вместе с тем на дифрактограммах образцов с $0,3 \leq x \leq 0,5$ имеются рефлексы феррита кобальта CoFe_2O_4 .

Присутствие фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 в образцах ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $0,3 \leq x \leq 0,5$ показывают и температурные зависимости удельной намагниченности (рис. 1). Из этих зависимостей видно, что в образцах ферритов со значением $x \geq 0,3$, кроме фазы с температурой Кюри 710—700 К, присутствует и вторая магнитная фаза, температура Кюри которой равна температуре Кюри феррита CoFe_2O_4 ($T_c = 793 \text{ К}$ [3]). Однако температурные зависимости удельной намагниченности полученных нами ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со значением $x = 0,4; 0,5$ показывают, что в них отсутствует вторая фаза с температурой Кюри феррита CoFe_2O_4 (рис. 2).

Параметры кристаллической решетки a и c исследованных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ рассчитаны по рентгеновским рефлексам гексагональной структуры магнетоплюмбита (220) и (205) и приведены в табл. 1.

Параметр a кристаллической решетки ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x от 0 до 0,3 увеличивается от 5,860 до 5,883 Å и при дальнейшем увеличении x до 0,5 происходит небольшое уменьшение до величины 5,879 Å. Параметр a кристаллической решетки кальций-

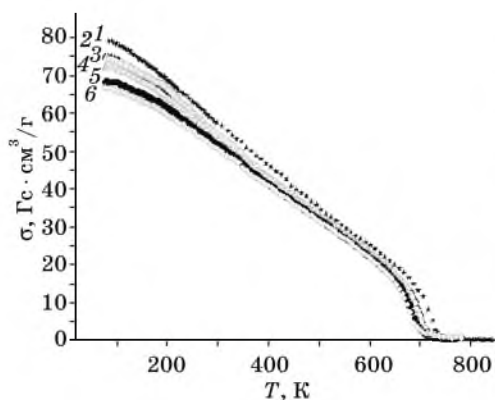


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов ферритов системы $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

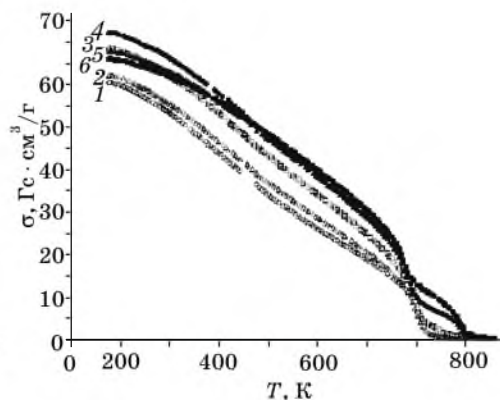


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Таблица 1

Значения параметров a , c и c/a кристаллической решетки ферритов
 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$
со структурой магнетоплюмбита

x	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$			$\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$		
	a , Å	c , Å	c/a	a , Å	c , Å	c/a
0	5,860	22,960	3,918	5,890	22,796	3,870
0,1	5,874	23,010	3,917	5,886	23,138	3,931
0,2	5,881	23,018	3,914	5,905	22,892	3,877
0,3	5,883	23,015	3,912	5,906	23,155	3,921
0,4	5,879	22,982	3,909	5,908	22,719	3,845
0,5	5,879	22,968	3,907	5,902	22,651	3,838

содержащих ферритов системы $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения x сначала уменьшается от значения 5,890 Å ($x = 0$) до 5,886 Å ($x = 0,1$), а затем постепенно увеличивается до 5,908 Å ($x = 0,4$). Параметр c кристаллической решетки ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении x до 0,2 увеличивается от 22,960 Å до 23,018 Å и при дальнейшем увеличении x постепенно уменьшается до 22,968 Å ($x = 0,5$). Такая же зависимость параметра c кристаллической решетки от степени замещения x наблюдается и в системе ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Отношение параметров c/a при увеличении степени замещения x в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ постепенно уменьшается от 3,918 ($x = 0$) до 3,907 ($x = 0,5$). Это отношение c/a в системе $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в зависимости от степени замещения x изменяется более сложно (см. табл. 1).

По температурным зависимостям удельной намагниченности (см. рис. 1, 2) определены температуры Кюри исследованных ферритов (табл. 2). В этой же таблице приведены значения удельной намагниченности при 77 (σ_{77}), 293 К (σ_{293}).

Таблица 2

Температура Кюри (T_c), удельная намагниченность (σ) при температурах 77, 293 К твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

x	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$			$\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$		
	T_c , К	σ , Гс · см ³ /г		T_c , К	σ , Гс · см ³ /г	
		77 К	293 К		77 К	293 К
0	740	79,2	58,0	725	60,6	44,5
0,1	722	75,0	54,6	714	62,3	47,2
0,2	710	74,7	55,1	707	68,4	54,0
0,3	702	72,0	53,7	710	72,1	58,5
0,4	698	68,5	52,6	709	68,0	56,3
0,5	692	66,8	51,1	700	66,0	56,6

Известно [3], что намагниченность n_B , выраженная в магнетонах Бора (μ_B) для одной формульной единицы ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A, в которых расположены соответственно 8 и 4 ионов Fe^{3+} , магнитный момент которых равен $5 \mu_B$. В подрешетке B семь ионов Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях $12k$, $2a$, и один ион Fe^{3+} окружен пятью ионами кислорода (позиция 2θ). В подрешетке A два иона Fe^{3+} находятся в тетраэдрических и два — в октаэдрических позициях, которые принято обозначать соответственно $4f_1$ и $4f_2$.

В работах [4—6] на основе изучения спектров Мессбауэра и ядерного магнитного резонанса установлено, что в твердых растворах ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ионы Co^{2+} замещают ионы Fe^{3+} как в позициях $2a$ или $12k$ B подрешетки, так и в позициях $4f_2$ A подрешетки. При этом в работе [6] отмечается, что ионы Co^{2+} преимущественно занимают позиции $4f_2$. Магнитный момент ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии равен $3 \mu_B$, т. е. на $2 \mu_B$ меньше магнитного момента ионов Fe^{3+} . Если ионы Co^{2+} в структуре магнетоплюмбита располагаются преимущественно в позициях $4f_2$ A подрешетки, то суммарный магнитный момент одной формульной единицы твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении степени замещения ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} будет постепенно увеличиваться. В действительности, как показано в наших исследованиях, а также в работе [5], увеличение степени замещения ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} , наоборот, приводит к уменьшению намагниченности n_B . Следовательно, можно предположить, что ионы Co^{2+} замещают ионы Fe^{3+} преимущественно в позициях $2a$ и $12k$ B подрешетки и в меньшей степени в позициях $4f_2$ A подрешетки.

Анализ полученных температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (см. рис. 1, табл. 2) показывает,

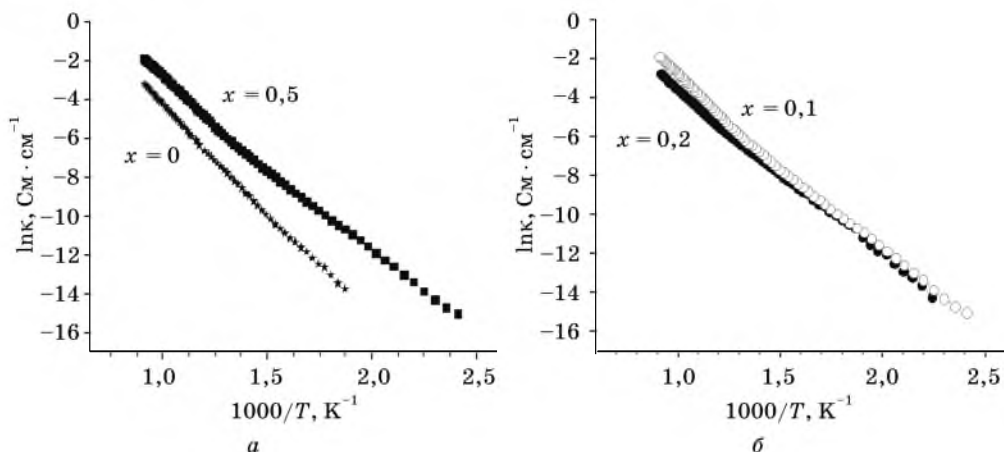


Рис. 3. Зависимости логарифма удельной электропроводности от $1/T$ твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (а, б)

что увеличение степени замещения x от нуля до 0,3 приводит к постепенному росту удельной намагниченности при температуре $T = 77$ К (σ_{77}) от значения $\sigma = 60,6$ Гс · см³/г для феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (см. рис. 1, кривая 1), содержащего некоторое количество немагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, до значения $\sigma = 72,1$ Гс · см³/г для образца феррита $\text{Sr}_{0,525}\text{Ca}_{0,175}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ (кривая 4, $x = 0,3$), в котором фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует, но присутствует в небольшом количестве фаза CoFe_2O_4 . В связи с этим в системах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ для ферритов со степенью замещения $0 < x \leq 0,3$ различаются закономерности изменения намагниченности от степени замещения x . Однако при степенях замещения $0,3 \leq x \leq 0,5$ величины удельной намагниченности при 77 К (σ_{77}) ферритов с одинаковой степенью замещения x в этих системах практически совпадают (см. табл. 2).

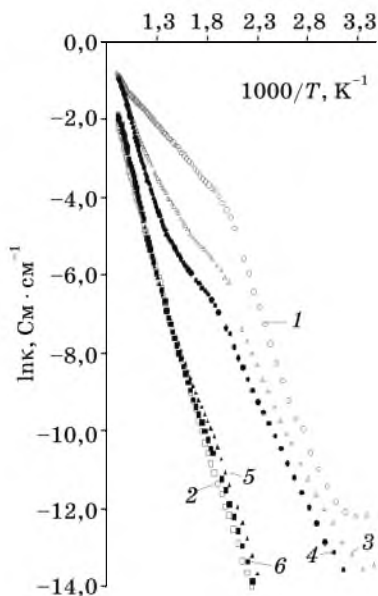


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной электропроводности от $1/T$ ферритов

$\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-3x/4}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:
 $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4);
0,4 (5); 0,5 (6)

Полученные значения температур Кюри ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (см. табл. 2) показывают, что увеличение степени замещения x приводит к постепенному уменьшению температуры Кюри от 740 К для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 692 К для состава со значением $x = 0,5$. Значения температур Кюри ферритов системы $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (см. табл. 2) при увеличении степени замещения x также уменьшаются от 725 К для образца феррита

$\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ до 700 К для феррита со значением $x = 0,5$, но в меньшей степени, чем в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$.

Для всех исследованных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ на зависимостях логарифма удельной электропроводности $\ln \kappa$ от $1/T$ можно выделить два прямолинейных участка с различным наклоном к оси обратных температур, переходящих один в другой вблизи температуры Кюри (рис. 3, 4). Для этих участков определены значения энергии активации электропроводности, которые приведены в табл. 3. Энергия активации электропроводности, определенная в области температур ниже температуры Кюри, обозначается $E_{A,1}$, а определенная в области температур существования парамагнитной фазы — $E_{A,2}$.

В системе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ увеличение степени замещения от $x = 0$ до 0,3 не приводит к существенному изменению разницы между $E_{A,2}$ и $E_{A,1}$, и для ферритов со значением $x = 0,4$ и 0,5 величины $\Delta E = E_{A,2} - E_{A,1}$ соответственно равны 0,17; 0,21 эВ (табл. 3). Для базового феррита $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ величины $E_{A,1}$, $E_{A,2}$ равны 0,71 и 0,26 эВ соответственно, т. е. энергия активации электропроводности этого феррита в парамагнитном состоянии меньше, чем в ферромагнитном. Для остальных исследованных ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $E_{A,2} - E_{A,1} > 0$, и в зависимости от степени замещения x эта разница изменяется незначительно (см. табл. 3).

Таблица 3

Удельная электропроводность при 850 К (κ_{850}), энергия активации электропроводности (E_A) в области температур ферромагнитного ($E_{A,1}$), парамагнитного ($E_{A,2}$) состояний твердых растворов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

x	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$				$\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$			
	$\kappa_{850} \cdot 10^3$, См · см ⁻¹	E_A , эВ			$\kappa_{850} \cdot 10^3$, См · см ⁻¹	E_A , эВ		
		$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$\Delta E = E_{A,2} - E_{A,1}$		$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$\Delta E = E_{A,2} - E_{A,1}$
0	1,8	0,90	1,03	0,13	173,7	0,71	0,26	-0,45
0,1	4,6	0,68	0,79	0,11	9,5	0,68	0,88	0,20
0,2	5,1	0,69	0,84	0,15	63,2	0,50	0,62	0,12
0,3	9,6	0,70	0,83	0,13	35,2	0,48	0,80	0,32
0,4	6,7	0,68	0,85	0,17	8,8	0,70	0,93	0,23
0,5	9,6	0,72	0,93	0,21	9,2	0,65	0,96	0,31

ВЫВОДЫ

Проведено изучение кристаллической структуры, удельной намагниченности, температуры Кюри, электропроводности и сравнение свойств ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Установлено, что ферриты $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со значениями $x = 0$; 0,1 содержат

примесь $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а их намагниченность при 77 К и температура Кюри меньше, чем у ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ с таким же значением x . Образцы ферритов системы $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ с $0,3 \leq x \leq 0,5$ содержат в небольшом количестве фазу феррита кобальта со структурой шпинели и их намагниченность при 77 К совпадает с намагниченностью ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при одинаковых значениях x , а температура Кюри на 8—10 К больше. Линейная зависимость логарифма удельной электропроводности $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ для всех исследованных ферритов имеет небольшой излом, что связано с более высокой энергией активации электропроводности в парамагнитной фазе по сравнению с ферромагнитной.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Xamamoto H., Kawaguchi T., Nagakura M.* // IEEE Trans. Magn. 1979. Vol. 15. P. 1141.
2. *Yamamoto, H.* // J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47. P. 796—800.
3. *Смит Я.* Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
4. *Choi D. H., Lee S. W., Shim In-Bo* // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 304, № 1. P. e243—e245.
5. *Lechevallier L., Le Breton J. M.* // Physica B. 2003. Vol. 327. P. 135—139.
6. *Pieper M. W.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 184402-1—184402-5.

УДК 537.31.2+54.31+666.654

А. И. КЛЫНДЮК, Е. А. ЧИЖОВА,
Н. С. КРАСУЦКАЯ, Н. В. САЗАНОВИЧ

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ СЕМЕЙСТВ БРОНЗЫ И ПЕРОВСКИТА

Актуальной проблемой современности является поиск источников энергии, альтернативных ископаемым нефти, газу и углю. В качестве таких источников выступают энергия Солнца и атома, воды и ветра, биотоплива и др. Необходимо, однако, учесть, что огромным возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе заводов, автотранспорта и т. д. Прямое преобразование этой теплоты в электроэнергию основано на эффекте Зеебека и проводится в термоэлектрогенераторах (ТЭГ), эффективность которых определяется показателем добротности (ZT) входящих в ТЭГ материалов $ZT = S^2\sigma T/k$. Чтобы параметр ZT ТЭГ был высок (для практического использования пригодны материалы с $ZT > 1$ [1]), термоэлектрические материалы должны обладать высокими значениями коэффициента термоЭДС (S) и электропроводности (s), но низкой теплопроводностью (k).

Указанными характеристиками обладают теллуриды висмута, сурьмы и их твердые растворы, а также силициды железа и других металлов, со второй половины XX в. используемые в качестве материалов для ТЭГ и термоэлектрических охлаждающих батарей (ТОБ) [1, 2]. Использование теллуридов в ТЭГ при высоких температурах ограничено их низкой устойчивостью к окислению атмосферным кислородом.

Этого недостатка лишены оксидные термоэлектрики [2], активное исследование которых началось после обнаружения в 1987 г. И. Терасаки с сотрудниками высокой термоэлектрической эффективности у NaCo_2O_4 [3] — представителя натрий-кобальтоксидных бронз Na_xCoO_2 .

Структура Na_xCoO_2 ($0,5 \leq x \leq 1,0$) образована 2D-слоями CoO_2 октаэдров CoO_6 , соединенных ребрами; атомы Na находятся между слоями (рис. 1) и имеют тригональное окружение (P — призматическое или O — октаэдрическое). Содержание Na определяет структуру Na_xCoO_2 : $\alpha\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($0,9 \leq x \leq 1,0$) имеет структуру $O3$, $\alpha'\text{-Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ — $O'3$ (моноклинно искаженная фаза $O3$), $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($0,55 \leq x \leq 0,6$) — $P3$ и $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,55 \leq x/y \leq 0,74$) — $P2$ -структуру (число (2, 3) указывает на количество слоев в c -периоде структуры Na_xCoO_2).

Стехиометрический NaCo_2O_4 имеет аналогичную $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ структуру ($P2$) [2]. Кислородная решетка Na_xCoO_2 бездефектна [4], ввиду чего содержание Na в этой фазе прямо влияет на соотношение катионов $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ в Na_xCoO_2 , определяющее его электротранспортные свойства.

Замещение в $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ кобальта медью приводит к увеличению термоЭДС образцов, слабо влияя на их электропроводность [5, 6]. Фактор мощности ($P = S^2\sigma$) кобальтитов возрастает при повышении температуры, достигая максимального значения $P = 3,08 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м · К²) для $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$ при $T = 1073$ К [6]. Аналогичный эффект достигается при замещении кобальта серебром в $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ [7]. Улучшение термоэлектрических свойств NaCo_2O_4 при акцепторном замещении в нем кобальта медью или серебром связано с увеличением содержания в образцах катионов Co^{4+} с конфигурацией (в низкоспиновом состоянии), обладающих высокой энтропией и обуславливающих высокое значение термоЭДС кобальтита натрия [8]. В работе [9] най-

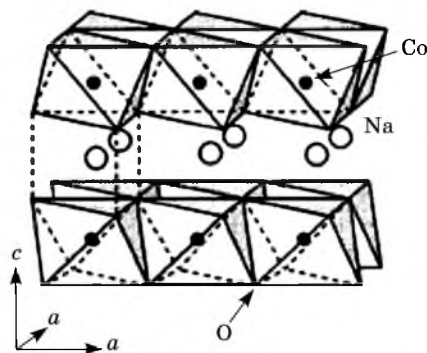


Рис. 1. Структура слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2

дено, что безразмерный показатель добротности $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ увеличивается с ростом температуры, достигая при 300 К значения $Z \approx 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, что позволяет рассматривать это вещество пригодным для ТЭГ.

Увеличение температуры спекания $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ приводит к уменьшению пористости образцов, однако фактор их добротности уменьшается вследствие сублимации Na_2O , достигая максимума для спеченного при 1173 К образца — $ZT \approx 0,11$ при 973 К [10]. Иными методами улучшения термоэлектрических свойств керамических кобальтитов является горячее прессование [11] образцов и золь-гель метод синтеза [12].

В работах [13, 14] получены композиты $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Ag}$, $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Au}$ и исследованы их термоэлектрические свойства. Было найдено, что введение микрочастиц благородных металлов приводит к значительному росту фактора мощности (P) керамики вследствие увеличения ее электропроводности и термоЭДС, однако при этом одновременно увеличивается теплопроводность композитов, вследствие чего их параметр ZT близок к таковому для керамических образцов Na_xCoO_2 .

Как упоминалось выше, керамика на основе Na_xCoO_2 устойчива к воздействию атмосферного кислорода, однако ее длительная эксплуатация в ТЭГ при высоких температурах ограничена тем фактом, что ввиду высокой летучести Na_2O состав, а следовательно, и свойства кобальтита натрия могут изменяться со временем.

В связи с этим поиск новых термоэлектриков на основе многокомпонентных систем оксидов представляет значительный научный и практический интерес. К настоящему времени установлено, что хорошими термоэлектрическими свойствами обладает керамика на основе замещенных плюмбатов щелочноземельных элементов [2, 15] или кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита [16, 17], а также на основе слоистых кобальтитов кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [2, 18, 19] и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [2, 20, 21].

Высокие значения термоЭДС слоистых кобальтитов РЗЭ и бария $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, обусловленные спин-орбитальным вырождением входящих в их состав катионов кобальта, а также 2D-характер их структуры указывают на перспективность поиска новых эффективных термоэлектриков среди слоистых перовскитоподобных кобальтсодержащих оксидов.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, термической стабильности, электропроводности и термоЭДС слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ (Ln — Nd, Sm, Gd; Me' , Me'' — Fe, Co, Cu).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ получали методом изготовления керамики из BaCO_3 («ч») и оксидов соответствующих металлов (квалификация не ниже «ч») на воздухе в интервале температур 1173—1473 К [23]. Для изучения электропроводности и термоЭДС из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3—5 мм и бруски размером 5 × 5 × 30 мм, которые спекали на воздухе при 1223—1473 К. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение). Содержа-

ние в образцах слабосвязанного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta\delta = \pm 0,01$). Термическую стабильность фаз $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ исследовали на термоанализаторе Mettler Toledo ($R = \text{Nd}$) и дериватографе MOM Q—1500D системы Paulik—Paulik—Erdey на воздухе в интервале температур 293—1173 К [23]. Электропроводность (σ) и термоЭДС (S) керамических образцов изучали на воздухе в интервале температур 300—1100 К по методикам [23—25]. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термопары. Фактор мощности керамики (P) рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии синтеза на воздухе образцы были однофазными (в пределах погрешности РФА) и имели тетрагонально искаженную структуру перовскита. Параметры кристаллической решетки (таблица) образцов закономерно возрастали при увеличении ионного радиуса РЗЭ [26], а для образцов с одинаковым РЗЭ были наименьшими для купрокобальтитов и наибольшими для феррокупратов РЗЭ-бария.

Значения параметров (a , c) и объема (V) элементарной ячейки, энергии активации процессов электропереноса (E_p , E_m) и фактора мощности (P) слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$

Образец	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	E_p , эВ	E_m , эВ	P_{1000} , мкВт/(м · К ²)
$\text{NdBaCuFeO}_{5,12}$	0,3912	0,7737	118,4	0,016	0,185	8,48
$\text{SmBaCuFeO}_{5,08}$	0,3896	0,7706	117,0	—	—	54,1
$\text{GdBaCuFeO}_{5,08}$	0,3895	0,7693	116,7	—	—	31,3
$\text{NdBaFeCoO}_{5,65}$	0,3909	0,7695	117,6	0,007	0,111	32,3
$\text{SmBaFeCoO}_{5,37}$	0,3908	0,7662	117,0	0,114	0,127	16,6
$\text{GdBaFeCoO}_{5,37}$	0,3908	0,7613	116,2	0,092	0,221	2,97
$\text{NdBaCuCoO}_{5,21}$	0,3906	0,7648	116,7	0,009	0,071	1,17
$\text{SmBaCuCoO}_{5,06}$	0,3904	0,7609	116,0	0,194	0,170	5,66
$\text{GdBaCuCoO}_{5,02}$	0,3891	0,7592	114,9	0,121	0,250	19,1

Согласно данным химического анализа, наибольшее содержание кислорода характерно для слоистых ферро-, а наименьшее — для купрокобальтитов РЗЭ и бария (см. таблицу), при этом заметное выделение из образцов слабосвязанного кислорода (δ) на воздухе наблюдалось при температурах выше 673 К.

Все исследованные оксиды являются полупроводниками p -типа (рис. 2), величина электропроводности (σ) которых в целом уменьшается, а термоЭДС (S) — увеличивается при уменьшении радиуса РЗЭ. Наибольшими значениями электропроводности характеризуются слоистые феррокобальтиты ($\sigma_{\text{max}} \approx 160$ См/см вблизи 650 К для $\text{NdBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 2, a)), а коэффициента термоЭДС — слоистые феррокупраты ($S_{\text{max}} \approx 500$ —550 мкВ/К вблизи 1000—1050 К для $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 2, b)).

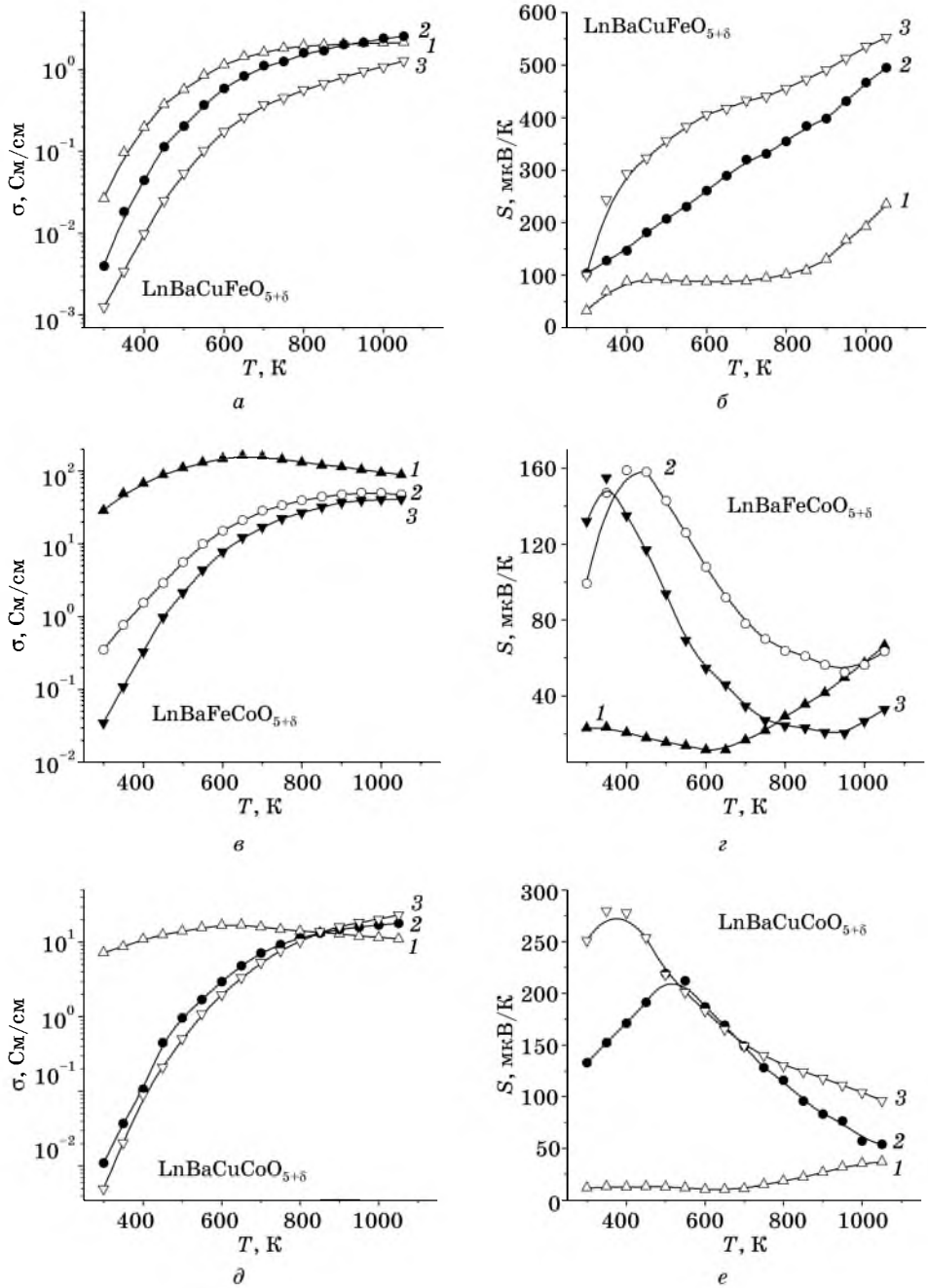


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, в, д) и термоЭДС (б, г, е) слоистых перовскитных оксидов $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$:
 а, б — $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$; в, г — $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$; д, е — $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$;
 1 — $\text{Ln} = \text{Nd}$; 2 — $\text{Ln} = \text{Sm}$; 3 — $\text{Ln} = \text{Gd}$

При высоких температурах характер электропроводности Nd-содержащих образцов, а также фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рис. 2, а, в, д), что сопровождается значительным увеличением коэффициента термоЭДС (рис. 2, б, г, е). Изменение хода зависимостей электрофизических свойств этих образцов обусловлено выделением из их кристаллической решетки слабосвязанного (δ) кислорода вследствие частичной потери ими термической стабильности [23, 24].

На зависимостях $S = f(T)$ кобальтсодержащих оксидов $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaFeCoO}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ и $\text{GdBaCuCoO}_{5+\delta}$ наблюдается максимум вблизи 350 К, 450 К, 510 К и 365 К соответственно (рис. 2, г, е). Возрастание S фаз $\text{LnBaMeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) в области температур 300—350 (510) К обусловлено, видимо, изменением спинового состояния входящих в их состав катионов кобальта Co^{3+} , Co^{4+} из промежуточнospинового (IS) в высокоспиновое состояние (HS) $\text{Co}_{IS}^{3+}(t_{2g}^5 e_g^1) \rightarrow \text{Co}_{HS}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^2)$, $\text{Co}_{IS}^{4+}(t_{2g}^4 e_g^1) \rightarrow \text{Co}_{HS}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ аналогично спиновым переходам Co^{3+} в перовскитных кобальтатах РЗЭ LnCoO_3 [27].

Для веществ с поляронным характером переноса заряда температурные зависимости электропроводности и термоЭДС описываются соотношениями $\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-(E_p + E_m)}{kT}\right)$, $S = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{-E_p}{kT} + B\right)$, где E_p представляет собой энергию

возбуждения носителя заряда (полярона), а E_m характеризует энергию его переноса (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса (ПБР) $E_m \approx 0$, а при $E_m > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМР) по прыжковому механизму) [28].

Определенные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ для исследованных оксидов значения E_p и E_m приведены в таблице. Как видно, носителями заряда в фазах $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ являются ПМР ($E_m > 0$), а значения параметров электропереноса (E_p и E_m) в них увеличиваются при уменьшении радиуса РЗЭ, и для купрокобальтитов они выше, чем для феррокобальтитов.

Рассчитанные по экспериментально полученным значениям σ и S величины фактора мощности (P) оксидов $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ при $T = 1000$ К приведены в таблице. Как видно, значения P исследованных материалов сильно зависят от природы входящих в их состав РЗЭ и 3d-металлов и достигают максимальных значений (среди изученных составов) для $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$ соответственно 54,1, 31,3 и 32,3 мкВт/(м · К²) при $T = 1000$ К. Эти величины значительно ниже значений фактора мощности натрий-кобальтоксидных бронз (для $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$, например, при 1073 К $P = 3,08 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м · К²) [6]), однако близки к величинам P керамики на основе слоистого кобальтита кальция (для твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_6$ $P \approx 30$ —50 мкВт/(м · К²) вблизи 1170 К [18, 19]) и перовскитного кобальтита лантана (для $\text{LaCo}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_{2,86}$ и $\text{LaCo}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}\text{O}_{2,95}$ фактор мощности составляет соответственно 28,2 и 9,5 мкВт/(м · К²) при 1240 К [7]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя результаты наших исследований с литературными данными, можно заключить, что, хотя по величине фактора мощности изученные нами слоистые оксиды $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ не могут пока составить реальную конкуренцию натрийкобальтоксидным бронзам, однако их (а также другие слоистые оксиды семейства перовскита) можно рассматривать как основу для поиска и разработки новых эффективных термоэлектрических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. 701 p.
2. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India. 2002. 255 p.
3. Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K. // Phys. Rev. B. 1997—II. Vol. 56. P. R12685—R12687.
4. Viciu L., Huang Q., Cava R. J. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 212107.
5. Terasaki I., Tsukada I., Iguchi Y. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 195106.
6. Park K., Jang K. U., Kwon H.-C. et al. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 419. P. 213—219.
7. Seetawan T., Amornkitbamrung V., Burinprakhon T. et al. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 407. P. 314—317.
8. Terasaki I. // Physica B. 2006. Vol. 383. P. 107—110.
9. Ren Z., Shen J., Jiang S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. L379—L385.
10. Seetawan T., Amornkitbamrung V., Burinprakhon T. et al. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 416. P. 291—295.
11. Katsuyama, S., Kishida A., Ito M. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 414. P. 215—220.
12. Cheng J., Sui Y., Fu H. et al. // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 407. P. 299—303.
13. Ito M., Furumoto D. // J. Alloys and Comp. 2008. Vol. 450. P. 494—498.
14. Ito M., Furumoto D. // J. Alloys and Comp. 2008. Vol. 450. P. 517—520.
15. Yasukawa M., Itoh S., Kono T. // J. Alloys and Comp. 2005. Vol. 390. P. 250—254.
16. He T., Chen J., Calvarese T. G., Subramanian M. A. // Solid State Sci. 2006. Vol. 8. P. 467—469.
17. Robert R., Bocher L., Trottmann M. et al. // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 3893—3899.
18. Iwasaki K., Yamane H., Takahashi J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 303—307.
19. Mikami M., Funahashi R. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 1670—1674.
20. Li S., Funahashi R., Matsubara I. et al. // Ceram. Intern. 2001. Vol. 27. P. 321—324.
21. Liu Yu., Lin Yu., Shi Z. et al. // J. Amer. Cer. Soc. 2005. Vol. 88. P. 1337—1340.
22. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. // Phys. Rev. B 2006. Vol. 73. P. R121101.
23. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. матер. 2006. Т. 42, № 5. С. 611—622.
24. Чижова Е. А., Клындюк А. И. // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11—15.
25. Tripathi A. K., Lal H. B. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 2. P. 233—242.
26. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. B. 1969. Vol. 25. Pt 5. P. 946—960.
27. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S. et al. // Physica B. 2000. Vol. 281—282. P. 510—511.
28. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2 т. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.

УДК 546.28:539.211

А. Е. УСЕНКО, А. В. ЮХНЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ (001) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ КОН

Анизотропное растворение в сочетании с химическим маскированием является одним из важнейших технологических этапов изготовления современных микроприборов (электромеханических, оптических, химико-аналитических) на основе монокристаллического кремния. В настоящее время в полупроводниковой технологии для изготовления различных микро- и наноструктур наиболее широко применяются неорганические анизотропные травители на основе водных растворов КОН, в том числе с различными модифицирующими добавками [1, 2]. Однако особенности формообразования таких структур и отдельных элементов рельефа их поверхностей даже в чистых растворах КОН изучены недостаточно. В частности, одним из нерешенных вопросов является характер усечения выпуклых углов формируемых микроструктур. Например, нет ясности относительно кристаллографической ориентации микроплоскостей, самоформирующихся в результате травления поверхности монокристаллов кремния (001) вблизи вершины выпуклого прямого угла химической маски. Имеются существенные противоречия относительно ориентации низкоиндексных микроплоскостей, формирующихся в идентичных экспериментальных условиях вблизи прямого угла маски с ориентацией сторон типа $\langle 110 \rangle$ [3—5]. Отсутствуют сведения об ориентации плоскостей, возникающих вблизи вершины выпуклого прямого угла химической маски со сторонами, ориентированными в направлении типа $\langle 100 \rangle$. Знание кристаллографических индексов Миллера таких плоскостей необходимо для реализации изготовления деталей предельно миниатюрных кремниевых приборов, а также для совершенствования теорий анизотропного растворения монокристаллов кремния [6—8].

Цель данной работы — выявление характера зависимости ориентации плоскостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски при травлении (001) поверхности монокристаллического кремния в водных растворах КОН, от условий эксперимента (концентрации КОН, температуры травления, кристаллографической ориентации сторон маски).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали рельеф поверхности (001) бездислокационного монокристаллического кремния марки БКДБ-12, формирующийся вблизи выпуклых прямых углов химической маски. Оксидные или нитридные маски толщиной 0,2 мкм изготавливали методом микрофотографии. На рис. 1 представлена топология используемого типа маски. Такая топология позво-

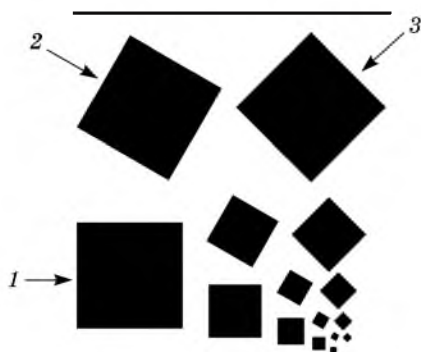


Рис. 1. Топология маски:

1 — ряд квадратов с ориентацией краев в направлении типа $\langle 110 \rangle$; 2 — ориентация краев маски 30° к направлению $\langle 110 \rangle$; 3 — ориентация краев маски типа $\langle 100 \rangle$

ляла в одном опыте выявить характер зависимости микро- и нанорельефа исследуемой поверхности от формы и кристаллографической ориентации края маски, от толщины стравленного слоя (времени растворения). В данной работе представлены результаты исследования особенностей микро- и нанорельефа, формирующегося вблизи линейных краев и прямых углов маски с ориентацией сторон типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$.

Травление исследуемой поверхности проводили в водных растворах КОН с концентрациями 8—16 моль/дм³ (с точностью $\pm 0,1$ моль/дм³) при температурах 60—80 °С (с точностью $\pm 0,1$ °С) в режиме постоянного перемешивания. Концентрацию растворов устанавливали методом кислотно-основной титриметрии, а также по плотности раство-

ров. Реактор травления был оборудован обратным холодильником, предотвращающим испарение раствора.

Особенности ориентации и формы элементов рельефа после растворения кремния в заданных экспериментальных условиях изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и микрогониометра, сконструированного на основе микроинтерферометра МИИ-4. На рис. 2 показан пример структур, формирующихся в результате растворения маскированной поверхности (001)-типа при ориентации краев маски в $\langle 110 \rangle$ - и в $\langle 100 \rangle$ -направлениях.

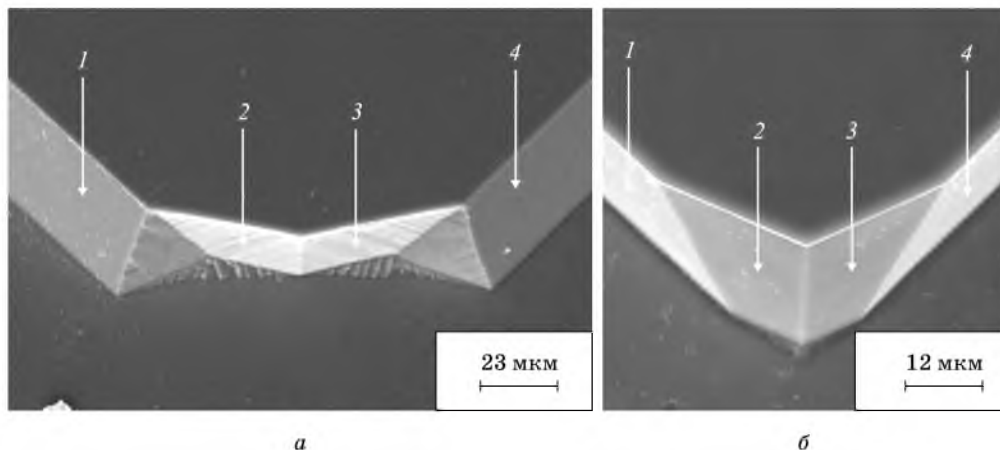


Рис. 2. СЭМ-изображения структур, самоформирующихся в результате растворения маскированной поверхности (001) при ориентации краев маски:

(а) типа $\langle 110 \rangle$, (б) типа $\langle 100 \rangle$

1, 4 — плоскости, самоформирующиеся вблизи линейного края маски; 2, 3 — плоскости, самоформирующиеся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски.

Растворение проводили в 12 М растворе КОН при температуре 80 °С

Основными объектами исследования являлись плоскости, возникающие вблизи вершины выпуклого прямого угла маски (на рис. 2 обозначены как 2, 3), а также плоскости, формирующиеся в окрестности линейного края маски (на рис. 2 обозначены как 1, 4). В каждом эксперименте для нахождения индексов Миллера (hkl) формирующихся плоскостей измеряли угол между линией пересечения данной плоскости с базовой поверхностью (001) и стороной прямого угла маски (обозначаемый далее как угол α), а также угол между данной плоскостью и нормалью к базовой поверхности (001) (обозначаемый далее как угол γ).

После каждого этапа растворения определяли нормальные скорости травления базовой поверхности (001), а также исследуемых самоформирующихся микрограней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было установлено, что микроплоскости, самоформирующиеся вблизи вершины выпуклого угла маски, не являются совершенными гранями кристалла. Они характеризуются некоторым общим изгибом, проявляющимся в виде нелинейности верхнего и нижнего края, а также непараллельности этих краев. Поверхности этих микрограней имеют сложный нанорельеф (см. рельеф микрограней 2, 3, рис. 2, а). В ходе эксперимента определяли кристаллографическую ориентацию основной части таких микрограней — микрообласти, располагающейся в непосредственной близости к химической маске. Ориентация этих областей зависит от концентрации КОН и температуры травления. Пример этих зависимостей показан на рис. 3, а численные данные представлены в таблице.

Характеристики микроплоскостей, формирующихся вблизи выпуклого прямого угла маски при различных экспериментальных условиях

Ориентация края маски	$T, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{кон}}, \text{ моль/дм}^3$	α°	γ°	$h : k : l^*$
<110>	60	10	31,3	9,0	41:10:7
		12	33,3	10,5	48:10:9
		14	32,0	10,0	43:10:8
		15	29,6	12,5	36:10:8
		16	25,0	18,5	28:10:10
	80	10	31,6	9,5	42:10:7
		12	32,0	10,5	43:10:8
		14	31,0	12,0	40:10:9
		15	29,0	11,5	35:10:7
		16	28,3	14,0	33:10:9
<100>	60—80	10	24,5	15,5	22:10:7
		12	25,3	15,0	21:10:6
		14	25,3	14,0	21:10:6
		15	25,0	11,0	21:10:5
		16	24,3	10,5	22:10:5

* Значения индексов h, k, l округлены до целых чисел при $k = 10$.

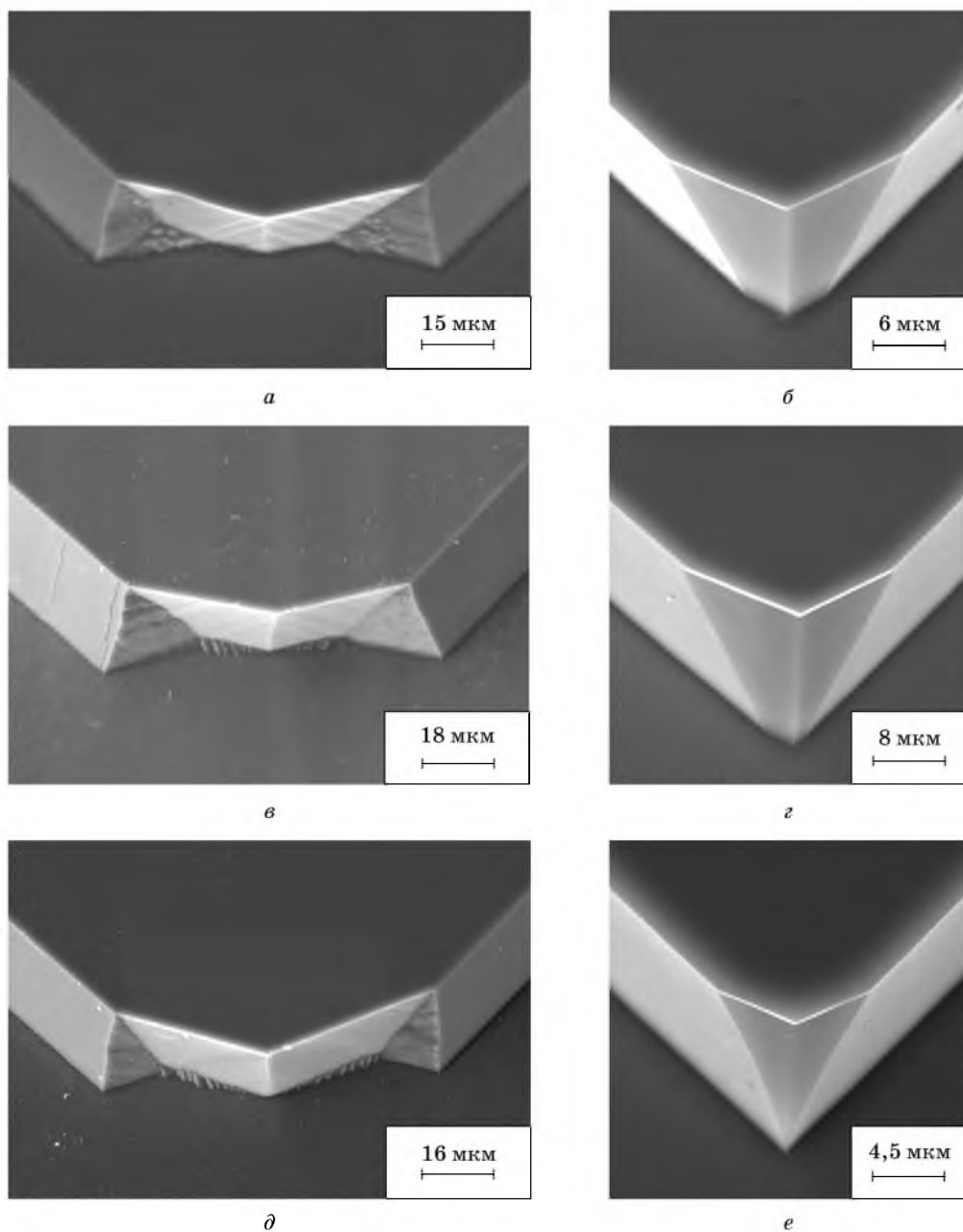


Рис. 3. СЭМ-изображения структур, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски в результате растворения поверхности (001) в растворах КОН различной концентрации (ориентация краев маски: слева — $\langle 110 \rangle$, справа — $\langle 100 \rangle$):

$a, б$ — 12 моль/дм³; $в, г$ — 14 моль/дм³, $д, е$ — 16 моль/дм³.

Растворение проводили при температуре 60 °С

В отличие от данных зависимостей, микрогрani, возникающие вблизи линейных краев маски, характеризуются постоянной кристаллографической ориентацией во всем диапазоне заданных концентраций КОН и температур. Так, вблизи краев маски типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ наблюдалось формирование семейства плоскостей типа $\{111\}$ и $\{100\}$ соответственно.

Особенности рельефа, формирующегося вблизи выпуклого прямого угла маски. Как отмечено выше, характер рельефа вблизи вершины выпуклого прямого угла маски зависит от условий растворения: кристаллографической ориентации сторон угла, концентрации травителя и температуры травления. Например, при содержании КОН 8—10 моль/дм³, соответствующем началу изучаемого диапазона концентраций, вблизи выпуклого угла маски как $\langle 110 \rangle$ -, так и $\langle 100 \rangle$ -типа наблюдалось формирование сложного трудно идентифицируемого микро- и нанорельефа. Однако характер рельефа для этих двух ориентаций сторон угла различен.

В диапазоне концентраций КОН 12—16 моль/дм³ для микроплоскостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски со сторонами типа $\langle 110 \rangle$, угол α с увеличением содержания травителя уменьшается, а угол γ — увеличивается (таблица). В этом же диапазоне концентраций при ориентации краев маски в направлении типа $\langle 100 \rangle$ содержание КОН практически не влияет на угол α исследуемых микрограней. Следовательно, отношение индексов Миллера k/h остается постоянным. При этом с увеличением концентрации КОН уменьшается угол γ с соответствующим изменением отношения l/k .

С повышением концентрации КОН изменяется не только кристаллографическая ориентация основной части самоформирующихся микрограней, но и рельеф их поверхностей. Так, с повышением содержания КОН в исследуемом диапазоне концентраций происходит выглаживание сложного рельефа поверхностей микрограней. Такой эффект связан с увеличением роли диффузионной составляющей в процессе удаления атомов кремния в вязких щелочных растворах.

Повышение температуры при растворении оказывает влияние на кристаллографическую ориентацию основной части плоскостей, образующихся под прямым углом маски (см. таблицу). Особенно заметно влияние температуры для микрограней, самоформирующихся в окрестности вершины выпуклого угла маски со сторонами типа $\langle 110 \rangle$. Например, при концентрации 16 моль/дм³ с повышением температуры травления от 60 до 80 °С значение наклона α увеличивается в среднем на 3°, а наклона γ — уменьшается на 4°. Повышение температуры не приводит к существенному изменению кристаллографической ориентации основной части плоскостей, образующихся вблизи выпуклого угла со сторонами типа $\langle 100 \rangle$ во всем исследуемом диапазоне концентраций КОН.

Так же, как и при увеличении концентрации травителя, повышение температуры растворения способствует формированию более гладкого субмикронного рельефа поверхностей самоформирующихся микрограней.

Скорость растворения. В дополнение к результатам, полученным ранее в работе [9], в которой были определены скорости травления поверхности

(001) в различных экспериментальных условиях, в данной работе эти скорости измеряли в расширенном диапазоне концентраций КОН (выше 14 моль/дм³). Так, при концентрации КОН 15 моль/дм³ и температурах 60 и 80 °С нормальная скорость травления поверхности (001) составляет 0,09 и 0,34 мкм/мин соответственно; при концентрации КОН 16 моль/дм³ и таких же температурах — 0,04 и 0,28 мкм/мин соответственно. Определяли также нормальные скорости травления самоформирующихся микропоскоостей. Установлено, что эти скорости выше нормальной скорости травления базовой поверхности во всех изученных экспериментальных условиях. Причем отношение этих скоростей к нормальной скорости травления базовой поверхности составляет: для выпуклого угла с кристаллографической ориентацией сторон типа $\langle 110 \rangle$ — 1,4, для ориентаций типа $\langle 100 \rangle$ — 1,7. Такое соотношение скоростей травления исследуемых плоскостей определяет форму 3D-структур, образующихся в результате усечения выпуклых прямых углов маски при растворении поверхности (001) в изучаемых экспериментальных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микропоскоости, формирующиеся при травлении монокристаллов кремния в растворах КОН вблизи вершины выпуклого прямого угла маски, не являются идеальными низкоиндексными гранями кристалла.

2. Показано, что кристаллографическая ориентация основной части микропоскоостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски, а также детали морфологии этих микропоскоостей существенно зависят от кристаллографического направления края маски, концентрации КОН (8—16 моль/дм³) и температуры растворения (60—80 °С).

3. Определены нормальные скорости травления микропоскоостей, формирующихся вблизи вершины прямого угла маски в изученных экспериментальных условиях. Эти скорости превышают нормальную скорость травления базовой поверхности не более чем в два раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zubel I. // Sensors and Actuators A. 2000. Vol. 84. P. 116—125.
2. Cho W.-J., Chin W.-K., Kuo Ch.-T. // Sensors and Actuators A. 2004. Vol. 116. P. 357—368.
3. Mayer G. K., Offereins H. L., Sandmaier H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 12. P. 3947—3951.
4. Shikida M., Nanbara Ken-ichi, Koizumi T. et al. // Sensors and Actuators A. 2002. Vol. 97—98. P. 758—763.
5. Puers B., Sansen W. // Sensors and Actuators A. 1990. Vol. 21—23. P. 1036—1041.
6. Wilke N., Morrissey A. // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. 238—244.
7. Sasaki H., Shikida M., Sato K. // IEEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. 2007. Vol. 2. P. 340—347.
8. Biswas K., Das S., Kal S. // Microelectronics J. 2006. Vol. 37. P. 765—769.
9. Хижняк Е. А., Усенко А. Е., Юхневич А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 182—187.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛАМИ

Неослабевающий интерес к новым комплексным соединениям платиновых металлов обусловлен перспективой создания на их основе эффективных противоопухолевых средств, превосходящих по своей активности существующие препараты и в тоже время лишенных их недостатков [1]. Долгое время все внимание исследователей было сосредоточено на структурных аналогах цисплатина, строение которых удовлетворяет классическим правилам взаимосвязи структуры и активности [2, 3]. Однако к концу прошлого века накопившийся экспериментальный материал потребовал пересмотра и расширения этих правил, что прежде всего связано с обнаружением активности *транс*-платиновых комплексов, среди которых наиболее многообещающие результаты получены для соединений, содержащих гетероциклические амины, иминоэфиры или разветвленные алифатические амины [4–6]. В данном ряду комплексы азотсодержащих гетероциклов выгодно отличаются сравнительно высокой активностью, проявляемой как *транс*-, так и *цис*-изомерами.

К настоящему времени изучены цитотоксические свойства платиновых комплексов ряда шести- и пятичленных гетероциклических аминов, включая пиридин, хинолин, изохинолин, тиазол, имидазол, пиразол и др. [4]. Известны проявляющие противоопухолевую активность биядерные платиновые комплексы на основе триазола [7]. В последние годы значительно возрос интерес и к палладиевым аналогам активных *транс*-платиновых комплексов [8]. В то же время анализ литературных данных показывает, что противоопухолевые свойства тетразолсодержащих комплексов как платины, так и палладия до сих пор практически не исследованы, что во многом обусловлено крайней ограниченностью сведений об их синтезе и структуре [9, 10].

В данной работе впервые изучено взаимодействие хлорида палладия(II) с рядом N-моно- и C, N-дизамещенных тетразолов, а также 2,5-дизамещенных биядерных тетразолов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

По описанным методикам синтезировали 5-амино-1-метилтетразол (L^1) [11], 5-амино-1-фенилтетразол (L^2) [12], 5-амино-2-метилтетразол (L^3) [11], 5-амино-2-трет-бутилтетразол (L^4) [13], 1-(2-гидроксиэтил)тетразол (L^5) [14], 1,5-диаминотетразол (L^6) [15] и бис(2-метилтетразол-5-ил)амин (HL^7) [16]. N-замещенные бистетразолилтриазены HL^8 и HL^9 были получены разработанным нами методом из соответствующих 2-замещенных 5-аминотетразолов [17]. Для синтеза комплексов использовали дигидрат хлорида палладия(II) квалификации «чда».

Синтез комплексов хлорида палладия(II) с N-замещенными тетразолами L^1 — L^6 , а также биядерными тетразолами HL^7 — HL^9 проводили по следующей общей методике: 1 ммоль (214 мг) $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 30 см³ 1%-ной соляной кислоты при нагревании. К полученному раствору при перемешивании добавляли раствор лиганда (2 ммоль в случае тетразолов L^1 — L^6 и 1 ммоль в случае биядерных тетразолов HL^7 — HL^9) в 10—15 см³ воды (для лигандов L^1 , L^5 , L^6) или в 20 см³ этилового спирта (для лигандов L^2 — L^4 и HL^7 — HL^9). Реакционную смесь перемешивали 15—20 мин, при этом окраска раствора изменялась от коричневой до светло-желтой. Образующийся желтый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. В случае комплекса $Pd(L^1)_2Cl_2$ из фильтрата была получена дополнительная порция продукта в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Сведения о выходе комплексов и содержании палладия приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав, выход и температуры разложения комплексов хлорида палладия(II)
с N-замещенными тетразолами L_1 — L_6**

Комплекс	Выход, %	Содержание Pd, %		$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$
		Найдено	Вычислено	
$Pd(L^1)_2Cl_2$	99,4	28,2	28,46	272—274
$Pd(L^2)_2Cl_2$	87,2	21,4	21,40	267—269
$Pd(L^3)_2Cl_2$	99,2	28,6	28,46	222—223
$Pd(L^4)_2Cl_2$	99,6	21,8	23,26	220—222
$Pd(L^5)_2Cl_2$	93,6	25,8	26,35	198—199
$Pd(L^6)_2Cl_2$	81,1	28,0	28,31	~ 230
$Pd(HL^7)Cl_2$	96,7	29,0	29,81	311—316
$Pd(L^8)Cl$	74,8	28,9	30,53	286—288
$Pd(L^9)Cl$	87,9	23,8	24,62	255—257

ИК-спектры в области частот 4000—400 см⁻¹ сняты на спектрометре IR Thermo Avatar 330 фирмы «Nicolet» в кюветах из SiC.

ИК-спектры в области частот 400—50 см⁻¹ сняты на спектрометре Vertex 70 фирмы «Bruker Optik GmbH» между полиэтиленовыми окнами.

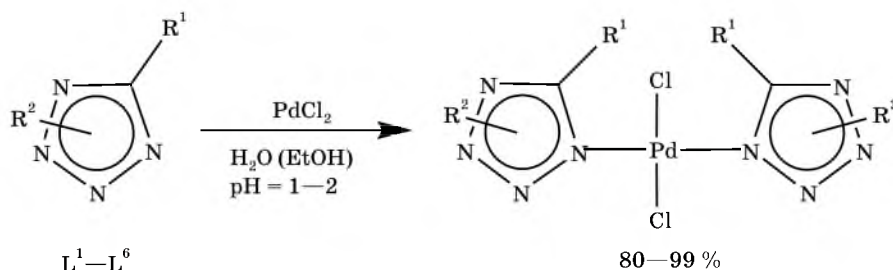
Содержание палладия(II) в комплексах после их разложения определяли гравиметрически осаждением спиртовым раствором диметилглиоксима.

Определение температур разложения комплексов проводилось на совмещенном термическом анализаторе STA 449 фирмы Netzsch в атмосфере азота. Навески образцов не более 10—15 мг нагревали в тиглях из Al_2O_3 в интервале температур 30—600 °C со скоростью 10 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор; $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 55$ —60°).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что хлорид палладия(II) вступает в реакцию с N-моно- и C, N-дизамещенными тетразолами L^1-L^6 с образованием кристаллических комплексов состава PdL_2Cl_2 с высоким выходом (см. табл. 1). Реакция протекает в подкисленных водных средах при комнатной температуре и завершается в течение нескольких минут.



L^1 : $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = 1\text{-CH}_3$; L^2 : $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = 1\text{-Ph}$; L^3 : $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = 2\text{-CH}_3$;

L^4 : $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = 2\text{-}^t\text{Bu}$; L^5 : $R^1 = \text{H}$, $R^2 = 1\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{OH}$; L^6 : $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = 1\text{-NH}_2$.

Строение всех полученных комплексных соединений изучали с помощью ИК-спектроскопии (табл. 2 и 3). Наблюдаемые изменения в области валентных ($1600-1200\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1100-900\text{ см}^{-1}$) колебаний тетразольного кольца свидетельствуют о его участии в образовании координационной связи. В частности, перераспределение электронной плотности при комплексообразовании приводит к повышению частот валентных колебаний связей $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{N}=\text{N})$ тетразольного кольца в среднем на $5-30\text{ см}^{-1}$.

Известно [10], что длинноволновая ИК-спектроскопия является удобным инструментом идентификации геометрических изомеров в плоскокватратных комплексах платины и палладия. В ИК-спектрах полученных соединений валентные колебания связей $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ и $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ наблюдаются в виде нерасщепленных полос соответственно при $370-340$ и $330-300\text{ см}^{-1}$ (табл. 2 и 3), что указывает на *транс*-строение данных комплексов, которое в случае комплекса $\text{Pd(L}^1\text{)}_2\text{Cl}_2$ подтверждается данными РСА (рисунок).

Таблица 2

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах N-замещенных тетразолов L^1-L^3
и их комплексов с хлоридом палладия(II)

L^1	$\text{Pd(L}^1\text{)}_2\text{Cl}_2$	L^2	$\text{Pd(L}^2\text{)}_2\text{Cl}_2$	L^3	$\text{Pd(L}^3\text{)}_2\text{Cl}_2$	Отнесение
1584 ср 1565 ср	1594 с 1565 ср	1566 с	1570 ср	1586 с 1547 с 1515 ср	1557 с	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1491 с 1461 с	1505 с 1452 с	1456 с	1458 ср	1448 с 1416 с	1434 ос	$\nu(\text{N}=\text{N})$ кольца + $\delta(\text{CH}_3)_{as}$
1382 сл	1368 ср			1377 ср	1373 ср	$\delta(\text{CH}_3)_s$

Окончание табл. 2

L ¹	Pd(L ¹) ₂ Cl ₂	L ²	Pd(L ²) ₂ Cl ₂	L ³	Pd(L ³) ₂ Cl ₂	Отнесение
1322 ср 1281 сл 1236 сл	1342 с 1290 ср 1233 ср	1326 с 1290 ср 1207 сл	1363 сл 1342 сл 1291 сл	1340 сл 1316 ср 1205 с	1328 ср 1202 с	$\nu(\text{C—N})$ кольца $\nu(\text{N—N})$ кольца
—	370 ср	—	355 ср	—	346 с	$\nu(\text{Pd—N})$
—	325 с	—	324 с	—	322 ср	$\nu(\text{Pd—Cl})$

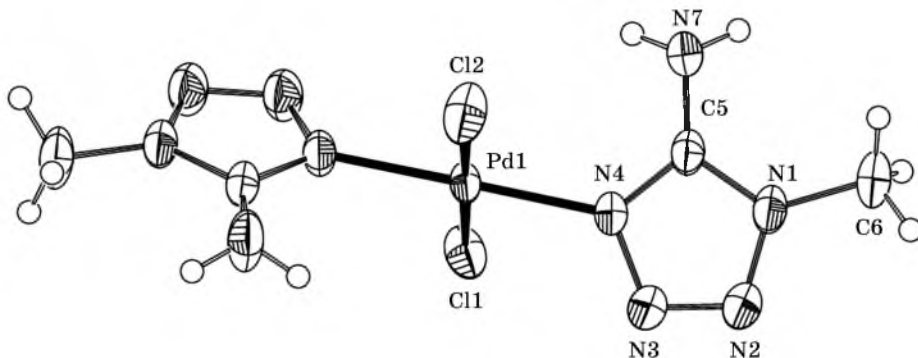
Примечание. Здесь и далее: ос — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая.

Таблица 3

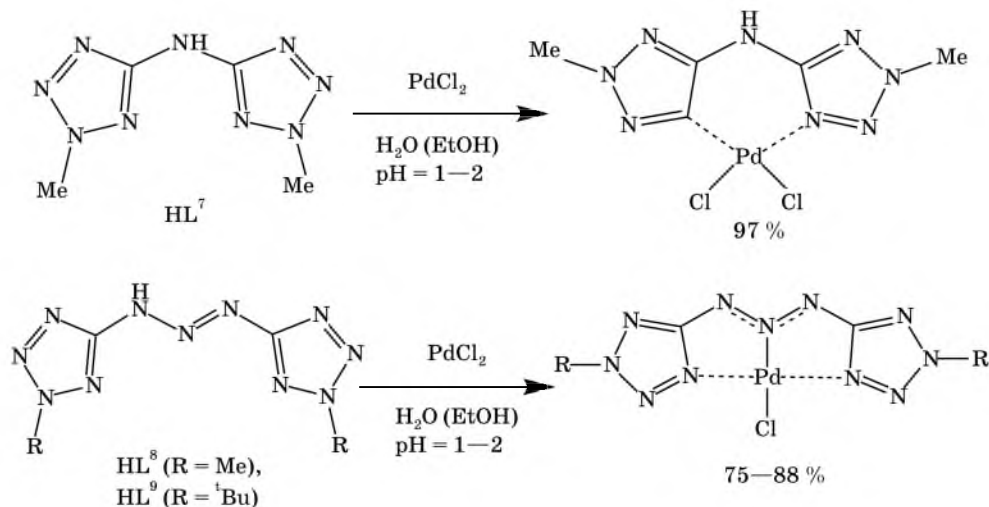
Основные полосы поглощения в ИК-спектрах N-замещенных тетразолов L⁴—L⁶
и их комплексов с хлоридом палладия(II)

L ⁴	Pd(L ⁴) ₂ Cl ₂	L ⁵	Pd(L ⁵) ₂ Cl ₂	L ⁶	Pd(L ⁶) ₂ Cl ₂	Отнесение
1565 с 1540 с	1551 с	1492 с	1504 с	1489 ср	1493 ср	$\nu(\text{C=N})$
1462 с 1404 ср	1453 с 1403 сл	1443 с	1445 с	1387 ср 1333 с	1357 ср 1324 ср	$\nu(\text{N=N})$ кольца+ $\delta(\text{CH}_3)_{as}$
1373 с	1371 ос	1362 ср	1385 с 1354 с	—	—	$\delta(\text{CH}_3)_s$
1310 ср 1208 с 1193 с	1328 ср 1300 ср 1237 ср 1192 ос	1331 сл 1291 сл 1243 сл 1268 сл 1182 с	1304 с 1278 ср 1251 с 1177 с	1302 ср 1254 ср 1190 сл	1289 ср 1239 ср 1135 с	$\nu(\text{C—N})$ кольца $\nu(\text{N—N})$ кольца
—	353 ср	—	356 с	—	—	$\nu(\text{Pd—N})$
—	332 ср	—	304 ср	—	—	$\nu(\text{Pd—Cl})$

На рисунке видно, что комплекс Pd(L¹)₂Cl₂ имеет *транс*-строение, при этом лиганд координируется посредством N(4)-атома тетразольного кольца. Трехмерная структура данного комплекса реализуется за счет межмолекулярных водородных связей N—H...Cl между аминогруппой лиганда и хлорид-ионом.

Строение координационного узла комплекса *транс*-Pd(L¹)₂Cl₂

Биядерные тетразолы HL^7 — HL^9 реагируют с дигидратом хлорида палладия(II) в условиях, аналогичных синтезу комплексных соединений моноядерных тетразолов. При этом в случае бис(2-метилтетразол-5-ил)амин (HL^7) образуется дихлоридный комплекс состава $Pd(HL^7)Cl_2$, в то время как взаимодействие хлорида палладия с N-замещенными бистетразолилтриазенами HL^8 и HL^9 сопровождается депротонированием лигандов и образованием триазенидных комплексов состава $PdLCl$:



Предложенное строение комплексов основано на данных элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 1 и 4). На депротонирование триазенов при комплексообразовании указывает исчезновение полос валентных и деформационных колебаний N—H-связи, присутствующих в спектрах лигандов соответственно при 3200—3110 и 1600—1590 cm^{-1} . Кроме того, в длинноволновых ИК-спектрах данных комплексов наблюдается только по одному колебанию связей $\nu(Pd-N)$ и $\nu(Pd-Cl)$, в то время как в спектре комплекса $Pd(HL^7)Cl_2$ полоса колебания $\nu(Pd-N)$ расщепляется на две составляющие, что подтверждает *цис*-конфигурацию последнего.

Полученные нами комплексы представляют значительный интерес с точки зрения исследования их цитотоксических свойств. Долгое время исследователи, занятые поиском новых противоопухолевых препаратов, пренебрегали соединениями палладия, что объясняется его склонностью к образованию комплексов *транс*-строения и большей лабильностью продуктов по сравнению с платиновыми аналогами. Однако сегодня известно, что *транс*-строение комплекса не является препятствием для проявления им антипролиферативной активности, а скорость реакций замещения в комплексах палладия успешно снижается введением в их состав объемных лигандов, например, гетероциклических аминов, которые создают стерические препятствия для нуклеофильной атаки, а также хелатирующих лигандов, что способствует образованию термодинамически устойчивых продуктов. Среди синтезированных нами соединений особый интерес представляет комплекс 1-(2-гидро-

Таблица 4

**Основные полосы поглощения в ИК-спектрах биядерных тетразолов HL⁷—HL⁹
и их комплексов с хлоридом палладия(II)**

HL ⁷	Pd(HL ⁷)Cl ₂	HL ⁸	PdLCl	HL ⁹	PdLCl	Отнесение
3277 с 3192 с	3277 ср 3195 с	3188 ср 3132 ср	—	3181ср 3131ср	—	ν(N—H)
1660 ос	1625 ос	1594 ос	—	1590 ос	—	δ(N—H)
1564 ос 1540 с	1572 с	1519 ср	1525 ср	1514 ср	1527 с	ν(C=N)
1464 ср 1434 с	1480 с 1440 ос	1461 ос 1413 ср	1427 ср	1481 с 1466 с 1459 с	1462 ср	ν(N=N)кольца + δ(CH ₃) _{as}
1369 ср 1333 ср	1377 ср 1331 ср 1315 сл	1390 ср 1347 с	1371 ос	1386 с 1371 с 1340 ср 1313 ср	1374 ос 1359 с	δ(CH ₃) _s + ν кольца
1272 сл 1201 ос	1185 с	1285 ср 1194 ос	1274 ср	1278 ср 1211 с 1188 ос	1293 ср 1206 ср 1179 с	ν(C—N)кольца ν(N—N)кольца
—	358 ос 347 с	—	358 ос	—	313 ср	ν(Pd—N)
—	325 ср	—	321 ср	—	350 ос	ν(Pd—Cl)

ксиэтил)тетразола Pd(L⁵)₂Cl₂, обладающий хорошей растворимостью в водных средах, и комплекс бистетразолиламина Pd(HL⁷)Cl₂, *цис*-конфигурация и термодинамическая устойчивость которого обусловлены строением бистетразольного хелатирующего лиганда.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд новых комплексов хлорида палладия(II) с N-моно- и C, N-дизамещенными тетразолами, в том числе 2,5-замещенными бистетразолами.

2. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии определены состав и строение полученных комплексных соединений. Структура комплекса *транс*-Pd(L¹)₂Cl₂ установлена методом РСА.

3. Среди синтезированных соединений произведен отбор комплексов, наиболее перспективных с точки зрения изучения их цитотоксических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo Z., Sadler P. J. // Adv. Inorg. Chem. 1999. Vol. 49. P. 183—306.
2. Wong E., Giandomenico C. M. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2451—2466.
3. Hambley T. W. // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 166. P. 181—223.
4. Kalinowska-Lis U., Ochocki J., Matlawska-Wasowska K. // Coord. Chem. Rev. 2007. In Press. doi:10.1016/j.ccr.2007.07.015.

5. *Perez J. M., Fuertes M. A., Alonso C. et al. // Critical Reviews in Oncology / Hematology. 2000. Vol. 35. P. 109—120.*
6. *Natile G., Coluccia M. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 216—217. P. 383—410.*
7. *Komeda S., Lutz M., Spek A. L. et al. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. P. 4230—4236.*
8. *Kuduk-Jaworska J., Puzsko A., Kubiak M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2004. Vol. 98. P. 1447—1456.*
9. *Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 569—603.*
10. *Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 3—29.*
11. *Ronald A. H., William G. F. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 923—926.*
12. *Воробьев А. Н., Гапоник П. Н., Петров П. Т. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 2. С. 50—53.*
13. *Корень А. О., Гапоник П. Н. // ХГС. 1990. № 12. С. 1643—1647.*
14. *Гапоник П. Н., Каравай В. П. // ХГС. 1985. № 10. С. 1422—1424.*
15. *Гапоник П. Н., Каравай В. П. // ХГС. 1984. № 12. С. 1683—1686.*
16. *Hattori K., Lieber E., Horwitz J. P. // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 4197—4201.*
17. *Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В. и др. // XXIII Международная Чугаевская конф. по координационной химии: Тез. докл. Одесса, 2007. С. 654.*

УДК 630.432

В. В. БОГДАНОВА, О. И. КОБЕЦ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ ТУШЕНИИ ТОРФА

На предыдущих этапах исследования механизма огнетушащего действия водных металлофосфатных дисперсий с массовым соотношением компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{NH}_3 = 1,0 : 2,4 : 17,3 : 1,0 : 3,9$ («Метафосил») и $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{NH}_3 = 1,0 : 2,4 : 30,3 : 1,0 : 0,41 : 8,9$ («Тофасил») установлено [1, 2], что прекращение горения тлеющих материалов (древесина, торф) достигается как за счет изменения условий термоллиза горючего материала в конденсированной фазе (к-фазе), так и в результате ингибирования цепных процессов в газовой фазе. При этом вопрос относительно доминирующего процесса, оказывающего определяющее влияние на потухание природных горючих материалов, оставался открытым.

С целью разработки путей направленного синтеза экономичных и эффективных огнетушащих средств (ОТС) для тлеющих материалов в данной работе проведено сопоставительное исследование влияния условий модифицирования аммонийных фосфатов на их способность к образованию при температурах горения конденсированных и газообразных продуктов, определяющих огнетушащие свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез металлофосфатных огнетушащих дисперсий осуществляли золь-гель методом на основе рецептуры состава «Тофасил» (базовый состав) нейтрализацией металлофосфатного золя [3]. Вместо жидкого стекла, применяемого на второй стадии синтеза при получении базового огнетушащего состава, для увеличения эффекта каркасообразования использовали идентичное количество в пересчете на оксид кремния натрийсиликатного нейтрализующего агента (НСНА). Последний синтезировали щелочной обработкой аморфного природного минерала (трепела), содержащего в основном кремний (до 70 % SiO_2), а также алюминий, кальций, магний, железо (суммарно 14,6 % в пересчете на оксиды).

Теплоизолирующую способность базового и модифицированных ОТС оценивали по высоте вспученного слоя их продуктов термоллиза [4].

Эффективность ОТС при тушении торфа определяли по методикам, описанным в работе [5], где в качестве основных показателей находили зольность, смачивающую способность огнетушащего состава (объем состава в процентах, поглощенный 1 г сухого торфа), потерю массы образцов торфа в результате горения (горимость).

Гранулометрический состав огнетушащих водных дисперсий устанавливали с помощью автоматизированной системы «АСТА-2» с выводом изображения через телевизионную камеру на телемонитор и вход аналого-цифрового преобразователя с дальнейшей компьютерной статистической обработкой цифровых сигналов.

Эффективную энергию активации брутто-процесса термического разложения исходного и огнезащищенного торфа определяли дифференциальным методом по известным методикам [6, 7], используя аррениусовскую зависимость $k = k_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$, где k — константа скорости; k_0 — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ — эффективная энергия активации, кДж/моль; R — газовая постоянная ($R = 8,314$ кДж/(моль · К)); T — температура, К. Мгновенные значения $E_{\text{акт}}^*$ определяли из зависимости $\ln k - 1/RT$, где при вычислении константы скорости использовали данные по потере массы образцом с шагом не более 1,5 градуса. За эффективную энергию активации принимали среднее арифметическое мгновенных значений в интервале температур, соответствующих протеканию определенной стадии брутто-процесса термического разложения торфа.

Рентгенофазовый анализ исходных и модифицированных образцов до и после прогрева проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение).

Комплексный термический анализ составов и огнезащищенного ими торфа проводили на дериватографе системы Paulic—Paulic—Erdey в условиях возрастания температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 600 °С в воздушной атмосфере.

Поступление азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу находили по разности содержания азота и фосфора в исходных и прогретых при 200—500 °С образцах огнезащищенного торфа. Азот определяли методом Тюрина [8], фосфор — спектрофотометрически [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование базового состава (табл. 1, состав 1) проводили на первой и/или второй стадии синтеза. Состав 2 получен без изменения природы и соотношения основных компонентов базового состава на первой стадии синтеза, тогда как при последующей нейтрализации в качестве модификатора использовали НСНА. Модифицирование базовой рецептуры на первой стадии синтеза проводили в следующих направлениях: снижение содержания дорогостоящих реагентов — ZnO и/или Al_2O_3 (составы 3, 4); частичная или полная замена оксида цинка на оксид магния, способствующий образованию низковязких металлофосфатных расплавов (составы 5—8); замена в рецептуре базового состава азотфосфорсодержащего ингредиента на азотсодержащий — карбамид (КМ) (составы 7, 8), легко разлагающийся при нагревании с освобождением газообразных азотсодержащих ингибиторов горения. На второй стадии синтеза наряду с аммиачной водой использовали НСНА, поскольку предварительно было установлено, что добавление последнего приводит к усилению теплоизолирующих свойств образующихся расплавов и, как следствие, снижению тепло- и массообмена между горящим материалом и газовой фазой.

Таблица 1

Химический состав базового и модифицированных ОТС

№ ОТС	Модификатор	Массовые соотношения компонентов составов						
		Al_2O_3	ZnO	MgO	P_2O_5	SiO_2	B_2O_3	NH_3
1	—	1,0	2,4	0	30,3	1,0*	0,4	8,9
2	НСНА	1,0	2,4	0	30,3	1,0	0,4	8,9
3	НСНА	1,0	0	0	30,3	1,0	0,4	8,9
4	НСНА	0	0	0	30,3	1,0	0,4	9,0
5	MgO , НСНА	1,0	1,6	0,4	30,3	1,0	0,4	8,9
6	MgO , НСНА	1,0	0	1,5	30,3	1,0	0,4	8,9
7	MgO , КМ, НСНА	1,0	0	1,5	26,5	1,0	0,4	8,9**
8	MgO , КМ, НСНА	1,0	0	1,5	26,5	1,0	0,41	10,8**

Примечание. Массовое соотношение компонентов в НСНА $SiO_2 : Na_2O = 1,0 : 1,57$.

* Содержание жидкого стекла в пересчете на SiO_2 .

** С учетом азота карбамида.

Из сопоставления данных по теплоизолирующей способности с огнетушащей эффективностью модифицированных ОТС (табл. 2) следует, что введение в базовую рецептуру только НСНА приводит к усилению вспучивания (в 1,5—3,5 раза) и смачивающей способности составов 2, 5, 8, однако горимость огнезащищенного торфа не снижается. Максимальная теплоизолирующая способность и одновременно уменьшение горимости по сравнению с базовым ОТС характерны для состава 7, в котором произведена полная заме-

на пленкообразующего агента ZnO на MgO, а также присутствует карбамид. Однако для состава 8, отличающегося только содержанием карбамида, увеличения огнетушащей эффективности при высокой вспучивающей способности не наблюдается, что объясняется не только снижением теплоизолирующих свойств по сравнению с составом 7 (в 1,2 раза), но и ухудшением его эксплуатационных качеств (кристаллизация). Уменьшение количества металл-содержащих реагентов (составы 3, 4) приводит к усилению вспучивания, но не изменяет эффективность огнетушащего действия продуктов синтеза по сравнению с базовым составом, вероятно, из-за снижения их смачивающей способности. Следовательно, однозначной взаимосвязи между высокой теплоизолирующей способностью модифицированных ОТС и их огнетушащей эффективностью не найдено.

Таблица 2

**Огнетушащая эффективность и теплоизолирующая способность
базового и модифицированных ОТС**

№ ОТС	Теплоизолирующая способность (средняя высота вспученного слоя), мм	Огнетушащая эффективность		
		Смачивающая способность, % / г	Горимость (потеря массы), %	Зольность, %
1	1,3	18,60	2,7	33,10
2	2,6	20,53	3,2	34,18
3	2,2	16,51	2,7	36,20
4	1,6	18,12	2,7	33,66
5	2,0	20,53	3,3	38,35
6	2,7	23,19	2,5	38,63
7	4,6	24,15	2,0	40,69
8	3,7	23,67	3,4	34,44

Примечание. Концентрация составов 15 %; горимость исходного торфа 46,6 %, зольность 14,8 %.

Эффективность модифицированных огнетушащих дисперсий (составы 2 и 7) практически не изменяется в течение года хранения благодаря стабильно высокому содержанию частиц мелкой фракции размером до 5 мкм (не ниже 70 %). Напротив, состав 1 при хранении в тех же условиях обнаруживает снижение степени дисперсности в 2,3 раза и соответствующее уменьшение огнетушащей эффективности [10]. Полученные данные свидетельствуют, что использование НСНА в качестве модификатора избавляет от необходимости добавлять в дисперсии для их стабилизации дорогостоящие высокомолекулярные вещества с целью поддержания высокой огнетушащей эффективности при хранении.

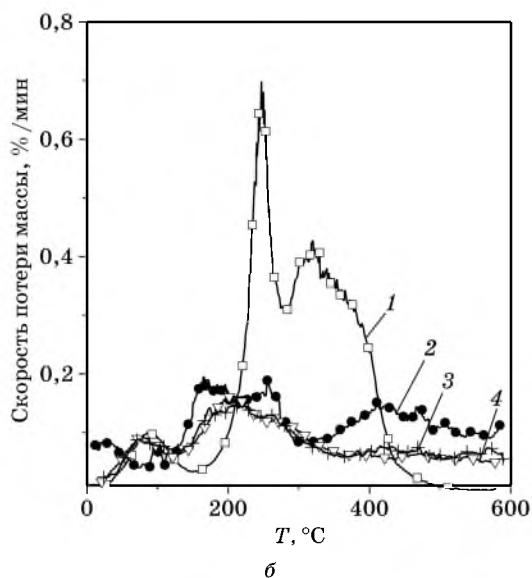
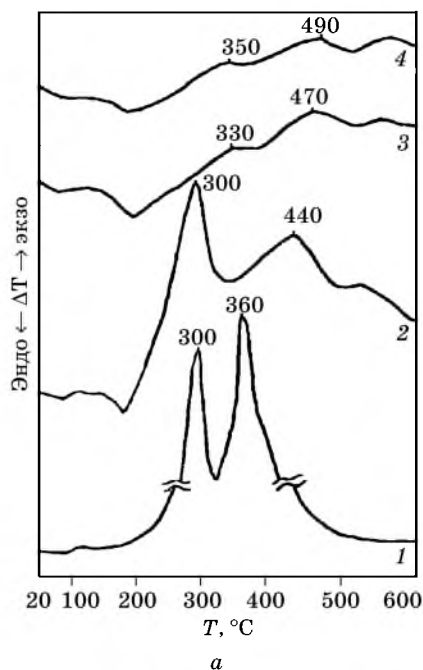
Для выявления процессов, вносящих основной вклад в прекращение горения торфа, проведено исследование агрегатного состояния ОТС, рентге-

нофазовый и комплексный термический анализ как исходных образцов торфа, так и обработанных составами, проявляющими максимальную и низкую огнетушащую эффективность (составы 7 и 2 соответственно). Одновременно определяли содержание азота и фосфора в продуктах термолитиза этих же образцов при температурах 200—500 °С. Полученные данные сопоставляли с соответствующими результатами для образцов торфа в присутствии базового ОТС.

Исследование агрегатного состояния продуктов термообработки показало, что базовый и модифицированные ОТС начиная с 200 °С образуют сплавы. Фазовый состав продуктов прогрева всех исследуемых составов в низкотемпературной области (200—300 °С) представлен аморфными продуктами с примесью $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и неидентифицированной фазы, а в высокотемпературной области (400—500 °С) — следовыми количествами стеклообразующих олигофосфатов (пиро- и триполифосфатов алюминия-аммония) (составы 7, 2), метафосфата натрия-магния (состав 7). Полученные данные свидетельствуют, что модифицированные ОТС различной эффективности проявляют склонность к образованию вспученных структур и практически не отличаются по способности к стеклообразованию в широком интервале температур. Следовательно, усиление только физических факторов огнетушения при модифицировании базового состава не во всех случаях коррелирует с повышением эффективности полученных металлофосфатных дисперсий.

Дериватографическое исследование показало, что в присутствии модифицированных ОТС (рисунок, а, кривые 3, 4) наблюдается более значительное по сравнению с базовым (кривая 2) снижение интенсивности двух экзотермических пиков ДТА, характерных для исходного торфа, с максимумами при 300 и 360 °С (кривая 1) и смещение их максимумов в высокотемпературную область. Первый экзоэффект (250—330 °С) на кривой ДТА торфа обусловлен интенсивным термораспадом его компонентов с образованием низкомолекулярных, в основном горючих, летучих соединений, а также началом разрушения молекул гуминовых кислот (алифатической части) — основных составляющих торфа [11]. В интервале температур второго экзоэффекта (330—500 °С) [12] происходит дальнейшее интенсивное терморазложение компонентов торфа, сопровождающееся пиролизом центральной (ароматической) части гуминовых кислот, их конденсацией и увеличением степени ароматичности.

Согласно данным термогравиметрии (ТГ) (табл. 3), для образцов исходного торфа максимальные потери массы (23,1 и 50,2 %) фиксируются в интервалах температур 200—280 и 280—600 °С. Скорость потери массы торфа в присутствии базового и модифицированных ОТС (рисунок, б, кривые 2—4) резко снижается по сравнению со скоростью для исходного торфа (кривая 1), о чем свидетельствует уменьшение максимумов на кривых ДТГ, полученных графическим дифференцированием ТГ-кривых. При этом на начальной стадии термолитиза (до 350 °С) максимум скорости потери массы для огнезащитного торфа по сравнению с исходным смещается в область более низких температур.



Кривые ДТА (а), ДТГ (б) для образцов торфа:
1 — без обработки; обработанных составами: 2 — ОТС 1; 3 — ОТС 2; 4 — ОТС 7

Таблица 3

Данные термогравиметрического анализа (ТГ), энергии активации процесса термодеструкции исходного и огнесаженного торфа

№ ОТС	Постадийная потеря массы на кривой ТГ, % (температурные интервалы потери массы, °C)			Общая потеря массы на кривой ТГ, %	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	I	II	III		
—	10,0 (50—200)	23,1 (200—280)	50,2 (280—600)	83,9	57,6
1	6,9 (60—160)	19,6 (160—300)	29,4 (300—600)	57,8	17,0
2	8,3 (60—160)	24,2 (160—330)	12,7 (330—600)	45,2	12,7
7	9,0 (50—180)	19,2 (180—360)	18,0 (360—600)	46,2	9,8

Эффективные энергии активации брутто-процесса термолитиза, определенные на начальной стадии, для образцов огнесаженного торфа в 3,5—6,0 раз ниже по сравнению с $E_{\text{акт}}$ для исходного торфа (табл. 3). Поскольку торф содержит небольшое количество целлюлозы (около 9 %), то процессы, протекающие по механизму каталитической дегидратации, характерные для древесины в присутствии аммонийных металлофосфатов [4], не играют определяющей роли при тушении торфа. В связи с этим предположено, что снижение $E_{\text{акт}}$ может свидетельствовать об изменении условий

процесса термодеструкции основных компонентов торфа (гуминовых кислот) под воздействием продуктов термоллиза ОТС, что и объясняет смещение первого максимума скорости потери массы на кривых ДТГ для образцов огнезащищенного торфа.

Смещение максимума второго экзоэффекта на кривых ДТА (в интервале температур 350—500 °С) в высокотемпературную область и одновременно резкое снижение скорости потери массы огнезащищенного торфа на кривых ДТГ может быть связано как с образованием поверхностных стеклообразных расплавов и вспученных структур, так и с охлаждением пламени летучими ингибиторами газофазных цепных реакций, образующимися при термодеструкции ОТС [13]. Нами установлена корреляция между огнетушащей эффективностью исследуемых ОТС и суммарным поступлением летучих соединений азота в газовую фазу для образцов огнезащищенного торфа (табл. 4). Показано, что самое высокое суммарное поступление азотсодержащих соединений в газовую фазу для состава 7 согласуется с его максимальной огнетушащей эффективностью. Характерно, что в случае всех исследуемых составов количество выделившихся летучих фосфорсодержащих ингибиторов горения несопоставимо ниже поступления в газовую фазу азотсодержащих соединений, хотя содержание фосфора в непрогретых образцах огнезащищенного торфа в 1,8 раза выше содержания азота.

Таблица 4

Суммарное поступление азота (ΣN) и фосфора (ΣP) в газовую фазу

Номер ОТС	ΣN , г	ΣP , г	Огнетушащая эффективность ОТС		
			Смачивающая способность, %/г	Горимость, %	Зольность, %
1	19,40	2,90	18,00	2,70	34,10
2	17,27	2,12	20,53	3,20	34,18
7	20,84	1,42	24,15	2,00	40,19

Примечание. Температурный интервал 200—500 °С; время термообработки 10 мин.

Более высокие показатели суммарного поступления азотсодержащих соединений в газовую фазу и огнетушащей эффективности состава 7 по сравнению с составами 1 и 2, скорее всего, обусловлены различной вязкостью соответствующих стеклообразных расплавов конденсированных фосфатов, образующихся при термоллизе. Введение в базовую рецептуру вместо оксида цинка модификатора — оксида магния, являющегося компонентом легкоплавких и низковязких фосфатсодержащих стекол [14, 15], предположительно, приводит к получению магнийфосфатных стеклообразующих соединений с более низкой вязкостью. В результате этого в расплаве метафосфата магния, обнаруженного нами рентгенографически в продуктах прогрева состава 7, могут создаваться более благоприятные условия по сравнению с расплавом соответствующей соли цинка для облегченного выхода максимального количества летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Этому способствует так-

же расширение диапазона температур образования конденсированных фосфатов (в том числе метафосфатов) в присутствии карбамида [16]. Необходимо отметить, что дополнительный вклад в эффективность состава 7 вносит также самая высокая среди исследуемых составов теплоизолирующая способность продуктов его термолитиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что модифицирование базового состава добавками, способствующими усилению теплоизолирующих свойств ОТС, расширению диапазона температур образования стеклообразных расплавов и снижению их вязкости, изменению условий термодеструкции тлеющего материала, создает возможность целенаправленного регулирования эффективности огнетушащих металлофосфатных дисперсий за счет изменения условий тепло- и массопереноса между конденсированной и газовой фазами. Одновременно на количественном уровне доказано, что доминирующий вклад в механизм прекращения горения торфа с помощью исследованных огнетушащих составов на основе аммонийных металлофосфатов вносят процессы ингибирования в газовой фазе с участием летучих соединений азота, образующихся при их терморазложении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова В. В., Кобец О. И. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Сб. науч. тр. / ИЛ НАН Беларуси. 2002. Вып. 54. С. 83—85.
2. Богданова В. В., Кобец О. И. // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сб. науч. тр. / ИЛ НАН Беларуси. 2005. Вып. 63. С. 325—327.
3. Пат. 6460 Респ. Беларусь, С1 ВУ, МПК А 62 D 1/00, А 62 C 3/02. Огнетушащий химический состав для борьбы с торфяными пожарами. 2004.
4. Богданова В. В., Кобец О. И., Радкевич Л. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 186—192.
5. Богданова В. В., Усень В. В., Кобец О. И. и др. // Проблемы лесоведения и лесоводства: тр. ИЛ НАН Беларуси. 1998. Вып. 49. С. 108—114.
6. Павлова С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). М., 1983. 120 с.
7. ISO 11358-2:2005(E). Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. Part 2: Determination of activation energy.
8. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. 487 с.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971. 570 с.
10. Богданова В. В., Кобец О. И. // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 2. С. 93—97.
11. Раковский В. Е., Филимонов В. А. // Химия и химическая технология: тр. Калининского политехн. ин-та. М., 1987. Вып. 3. С. 302—311.
12. Лиштван И. И. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1985. 168 с.
13. Краснянский М. Е., Зельберт М. И. // Горение и проблемы тушения пожаров: Материалы VII Всерос. науч.-практ. конф. М.: ВНИИПО МВД, 1981. С. 24—26.
14. Макаров В. Н., Суворова О. В., Кожина И. С. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 36. Вып. 5. С. 736—739.
15. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла. М., 1970. 144 с.
16. Сарсембинова Б. Т., Никитина И. И., Гилов К. М. // Известия АН КазССР. Сер. хим. наук. 1991. № 6. С. 53—58.

УДК 546.56+546.74+546.73+546.81:631.41

А. В. ХАДАНОВИЧ, В. Г. СВИРИДЕНКО,
Н. И. ДРОЗДОВА, Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ ПОЧВАМИ

Среди функций почв в почвенной экологии выделена функция защитного и буферного биогеоценотического экрана (защитная функция). Защитная функция почвы обусловлена ее физическими, физико-химическими и химическими свойствами. Важнейшим из этих свойств является сорбционная способность. Проявление сорбционной функции, к сожалению, может оказывать не только положительное действие, но и давать ряд нежелательных эффектов в случае загрязнения ландшафтов промышленными отходами, использования сточных вод для полива и ядовитых химикатов для борьбы с вредителями. Попавшие в почву вредные соединения и элементы могут удерживаться ею многие годы, что способствует включению их в трофическую цепь. Например, ртуть, попавшая на поверхность почвы, вымывается очень медленно (доли процента в год). Сказанное свидетельствует о неоднозначности эффектов проявления поглотительной способности почвы. Например, ионы тяжелых металлов (ТМ) могут связываться почвой и переходить в малодоступные формы [1, 2].

Экспериментально установлен факт преимущественной сорбции катионов некоторых тяжелых металлов, например цинка по сравнению с кальцием, что особенно заметно в области низких концентраций ионов ТМ [3, 4]. Такое явление принято называть специфической сорбцией.

Органические вещества в составе почв играют ведущую роль в миграции ТМ, большое значение имеют и окислительно-восстановительные функции почвы. Опытами Г. Я. Ринькиса было показано, что инактивированное количество микроэлементов находится в прямой зависимости от таких факторов, как содержание гумуса, тонкодисперсных частиц, полуторных оксидов, карбонатов и реакции среды [5]. В последние десятилетия очень четко прослеживается тенденция к углубленному изучению влияния живого компонента биогеоценозов на функционирование почвенного компонента.

Целью настоящей работы является изучение особенностей специфической сорбции ионов меди и цинка дерново-подзолистой почвой сосняка мшистого с различным напочвенным покровом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований выбрана самая распространенная в Республике Беларусь формация сосновых лесов, характеризующаяся дерново-подзолистыми почвами. Отбор проб почвы для общей характеристики объектов проводили общепринятыми методами. Поскольку основные иссле-

дования проводили в гумусовом слое почвы, основную партию проб отбирали на глубине 0—15 см.

Для исследования закономерностей специфической сорбции ионов меди и цинка дерново-подзолистой почвой был поставлен модельный эксперимент. Специфическую сорбцию ионов ТМ изучали в диапазоне небольших концентраций ионов меди и цинка в присутствии 0,01 М раствора нитрата кальция. Количество металлов, вносимых с раствором в почву, составляло от 1 до 200 мкг/мл. К 1 г измельченной почвы, пропущенной через сито диаметром 1 мм, приливали по 20 мл растворов нитрата меди или цинка, энергично встряхивали, оставляли для взаимодействия твердой фазы с раствором в течение суток. Затем пробы центрифугировали 20 мин при 3000 об/мин, растворы декантировали, равновесные концентрации металлов в надосадочной жидкости определяли полярографическим методом. Определение исследуемых элементов проводили из одной пробы на аммонийно-нитратном фоне при различных значениях pH: медь — при pH 1; цинк — при pH 5,2. Получали четкие пики полярограмм с потенциалами: медь — (–0,25) В; цинк — (–1,10) В относительно донной ртути. Концентрации поглощенных металлов находили как разность между исходной концентрацией в обрабатывающем растворе (нагрузкой) и содержанием истинно растворенных форм металлов в растворе после сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные сорбционного эксперимента приведены в табл. 1. В исследуемых образцах почв были определены содержание гумуса и значения емкости катионного обмена (ЕКО), так как данные свойства почв играют основную роль в поглонительной способности. В почвах с различным напочвенным покровом, как правило, наблюдается корреляция между содержанием углерода в гумусе и ЕКО, коэффициент корреляции $R = 0,82$.

Таблица 1

Значение ЕКО, содержание гумуса и доля поглощенных катионов при разной нагрузке для почв с различным типом напочвенного покрова

Тип напочвенного покрова	Содержание гумуса, масс. %	ЕКО	Доля поглощенных катионов меди, масс. %		Доля поглощенных катионов цинка, масс. %	
			Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³
Без живого напочвенного покрова	4,7	7,2	84,3	6,0	51,5	4,4
Кислица	3,8	3,5	83,0	3,8	49,0	3,4
Плаун	3,9	3,6	83,6	4,7	50,0	3,6
Перловник	4,6	3,7	84,0	5,8	50,4	4,3
Земляника	4,9	9,4	84,5	6,2	52,7	5,0
Овсяница	3,6	3,4	82,0	3,7	48,4	3,3

Высокое относительное сродство почв к ионам металлов является следствием их специфического взаимодействия с поверхностными функциональными группами почвенного поглощающего комплекса (ППК) с образованием прочных связей координационного типа.

Максимальная адсорбция изучаемых металлов наблюдается в диапазоне низких концентраций. С ростом концентрации ионов ТМ сорбционная способность уменьшается. В наибольшей степени внесенные катионы ТМ поглощаются в почве с преобладанием земляники. Данная почва характеризуется наибольшими значениями ЕКО и содержанием углерода. При введении в раствор нитрата кальция в количестве 0,01 моль/дм³ сорбция изучаемых элементов уменьшается, что свидетельствует о конкуренции между катионами кальция и катионами данных металлов за ионообменные сорбционные места. Следует отметить, что поглощение ТМ на фоне высокой концентрации кальция не достигает очень низких величин, что указывает на специфическую сорбцию ионов ТМ, которая более свойственна катионам меди, чем цинка.

Для установления селективного характера поглощения изучаемых металлов рассчитывали коэффициенты селективности для обменных реакций ионов ТМ с поглощенным кальцием:



Константу равновесия реакции рассчитывали из предположения, что концентрация кальция остается постоянной независимо от концентрации ионов ТМ, так как фоновый электролит введен в избытке. Следовательно:

$$K_{\text{M}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{M}_{\text{погл}}^{2+}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{ЕКО} - \text{M}_{\text{погл}}^{2+}][\text{M}^{2+}]},$$

где $[\text{M}_{\text{погл}}^{2+}]$ — количество поглощенного тяжелого металла мг · экв/г почвы; $[\text{Ca}^{2+}]$ — количество кальция в растворе моль/дм³; $[\text{Ca}_{\text{погл}}^{2+}] = [\text{ЕКО} - \text{M}_{\text{погл}}^{2+}]$ — количество поглощенного кальция, мг · экв/г почвы; $[\text{M}^{2+}]$ — количество тяжелого металла в растворе, моль/дм³.

Коэффициенты селективности поглощения меди, цинка и кальция почвой с различным напочвенным покровом приведены в табл. 2.

Расчет коэффициентов селективности показывает, что ионы ТМ сорбируются гораздо предпочтительнее, чем ионы кальция. Селективность поглощения меди почти в пять раз выше таковой для цинка. Из приведенных данных следует, что высокие значения коэффициентов селективности поглощения ТМ характерны для почв с напочвенным покровом из кислицы, плауна, перловника, овсяницы. Так, коэффициент селективности для ионов меди и цинка в 1,9 раза выше, чем в случае почвы без живого напочвенного покрова. Самыми низкими значениями коэффициентов селективности поглощения металлов характеризуются образцы почв с покровом земляники. $K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$ в 1,3 раза, $K_{\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$ в 1,2 раза ниже для почвы с преобладанием земляники, чем для почвы без живого напочвенного покрова.

Таблица 2

**Коэффициенты селективности поглощения катионов меди,
цинка и кальция почвой с различным напочвенным покровом**

Тип напочвенного покрова	Коэффициенты селективности M^{2+}/Ca^{2+} в почвах			
	$K_{Cu^{2+}/Ca^{2+}}$		$K_{Zn^{2+}/Ca^{2+}}$	
	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³
Без живого напоч- венного покрова	30,6	0,4	6,3	0,3
Кислица	58,1	0,5	11,8	0,5
Плаун	58,2	0,7	11,8	0,5
Перловник	57,9	0,8	11,6	0,6
Земляника	23,8	0,3	5,0	0,3
Овсяница	54,6	0,5	11,6	0,5

С увеличением концентраций загрязнителя отмечается значительное уменьшение коэффициентов селективности, что объясняется разнообразием мест в ППК с сильным сродством к тяжелым металлам. Дальнейшее повышение концентрации тяжелых металлов приводит к преобладанию реакций ионного обмена.

ВЫВОДЫ

1. Выявлен факт селективного поглощения почвами ионов тяжелых металлов из растворов, и установлено, что при малых концентрациях растворов (~ 1 мкг/г) сорбируется до 85 масс. % ионов меди и до 50 масс. % ионов цинка.
2. Определены коэффициенты селективности поглощения ионов меди и цинка по сравнению с ионами кальция в почвах, различающихся напочвенным покровом. Показано, что значения коэффициентов при малой концентрации Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах порядка 1 мкг/мл достигают ~ (23—60) и (5—12) соответственно. Наименьшие из них характерны для покрова из земляники.
3. Установлено, что коэффициент селективности поглощения уменьшается с увеличением концентрации тяжелого металла и при достижении ~ 200 мкг/л может иметь место эквивалентный обмен катионов тяжелых металлов на поглощенный кальций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольский Г. В., Никитин Е. Д. Экологические функции почвы. М., 1986. 137 с.
2. Белицина Г. Д., Васильевская В. Д., Гришина Л. А. и др. Почвоведение. М., 1988. Ч. 1: Почва и почвообразование. 184 с.
3. Ладонин Д. В. // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1474—1485.
4. Хаданович А. В., Пролесковский Ю. А., Свириденко В. Г. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск: БГУ, 2004. Вып. 1. С. 131—136.
5. Ринькис Г. Я., Ноллендорф В. Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига, 1982. 301 с.

УДК 544.723:546.562

Е. Н. ДУДКИНА, Е. И. АШМЯНСКАЯ,
Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

ОСУШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТА МЕДИ(II) И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЕГО МОНОГИДРАТА

В работе [1] было показано, что многие безводные хлориды металлов могут рассматриваться как потенциальные хемосорбенты и перспективные осушители для использования в анализе газов, для их очистки и осушки. С этой точки зрения значительный интерес представляют также сульфаты металлов, некоторые из которых достаточно давно применяются в качестве осушителей органических растворителей, в частности, этилового спирта. В этом отношении сульфаты металлов обладают очень важным преимуществом по сравнению с хлоридами — они практически нерастворимы в этих растворителях.

Безводный (абсолютный, сухой) этиловый спирт широко применяется в химической и фармацевтической промышленности, в качестве добавки к бензину (топливный этанол), а также в исследовательских лабораториях для разнообразных химических синтезов. В литературе [2—4] описано много способов получения безводного этанола из обычного 95 % спирта, тем не менее, в химической лаборатории эта задача решается непросто. Отсутствует общепринятая методика, позволяющая при соблюдении определенных правил и предосторожностей получить чистый этанол с заданным содержанием примеси воды.

Для обезвоживания этанола в лаборатории часто рекомендуют использовать химические осушители, в частности, безводный сульфат меди (II), однако данные о его эффективности весьма противоречивы. Мы воспроизвели методику, предложенную в [2], и получили невысокую степень осушки — содержание воды снизилось с 4,9 % всего до 1,8 % [5]. Слабая осушающая способность безводного сульфата меди отмечается также в [4]. Это вызывает определенные сомнения, поскольку низший гидрат сульфата меди (моногоидрат), определяющий осушающую способность CuSO_4 , обладает высокой термической устойчивостью, т. е. прочно удерживает молекулы воды.

В настоящей статье нами представлены результаты экспериментальной проверки осушающей способности безводного сульфата меди на практически важном примере получения безводного этилового спирта, а также результаты анализа этой способности с позиций химической термодинамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании анализа имеющихся тензиметрических данных для термического разложения моно-, три- и пентагидрата сульфата меди [6, 7] был выбран режим изотермического (90, 140 и 250 °C) высушивания пентагидрата с целью получения безводного CuSO_4 с достаточно высокой дисперсностью.

Для этого использовали предварительно измельченный для получения однородного вещества коммерческий препарат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда», который высушивали при постоянной температуре в стеклянных бюксах диаметром 40 мм. Высушивание проводили в сушильном шкафу SNOL 67/350, точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Массу образцов измеряли на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г, стехиометрический состав полученных продуктов рассчитывался по массе потерянной воды.

Результаты ступенчатого изотермического высушивания навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 5,0907 г представлены в таблице.

Состав продуктов при высушивании образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Время опыта, ч	Масса полученного вещества, г	Масса оставшейся воды, г	Состав полученного продукта
90	2	4,3819	1,1190	$\text{CuSO}_4 \cdot 3,04\text{H}_2\text{O}$
140	2	3,6283	0,3650	$\text{CuSO}_4 \cdot 0,99\text{H}_2\text{O}$
250	2	3,2634	0,0005	$\text{CuSO}_4 \cdot 0,001\text{H}_2\text{O}$
250	2	3,2629	0	CuSO_4

Необходимость осторожной сушки пентагидрата на начальной стадии объясняется тем, что в соответствии с диаграммой растворимости сульфата меди в воде [8] при температуре 96°C пентагидрат должен диспропорционировать на тригидрат и насыщенный раствор (плавление в кристаллизационной воде). Этот эффект, влияние которого на результаты дегидратации пентагидрата, по-видимому, не учитывалось многими исследователями, действительно наблюдался нами на дериватограммах при съемке в условиях, в которых сообщение паров воды с внешней средой было затруднено. Плавление и последующее образование спекшегося вещества может привести к резкому замедлению и взаимному наложению дальнейших процессов дегидратации, перегреву соответствующих гидратов и повышенному гидролизу вещества. На важность учета этого обстоятельства было указано в обзорной работе [9]. В наших условиях никакого подплавления вещества не наблюдалось, т. е. при таком режиме сушки пентагидрат успевает превратиться в тригидрат до плавления в кристаллизационной воде. Выбранный режим сушки позволил получить практически чистые образцы три- и моногидрата CuSO_4 . В этом отношении наши результаты во многом отличаются от данных других авторов, например, приведенных в [4]. В частности, в полученном препарате безводного CuSO_4 не обнаружено при его растворении в воде никаких следов продуктов гидролиза.

При осуществлении изложенной методики необходимо учитывать, что продолжительность сушки и состав продуктов зависят от соотношения массы навески (толщины слоя образца) и площади ее поверхности. Так, для получения безводного CuSO_4 из пентагидрата массой около 10 г потребовалось нагревать моногидрат при 250°C в течение 10 ч вместо 2 ч в случае навески массой 5 г.

Удельная поверхность полученного безводного препарата CuSO_4 была определена методом тепловой десорбции аргона на установке, предназначенной для исследования гигроскопичных веществ [10]. Измерения проводили при содержании около 7 % Ar в смеси с He, по точке перегиба на кривой БЭТ (точка Б [11]).

Дериватографическое исследование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и низших гидратов проводили на дериватографе системы Paylic—Paylic—Erdey, скорость нагревания составляла 1—5 град/мин. Использовали специальные ампулы из стекла пирекс со шлифом и тонким, длинным отростком с внутренним диаметром 0,3—0,5 мм. Процессы истечения пара из капилляра и быстрая потеря массы ампулы с навеской начинались при температуре, когда давление диссоциации кристаллогидратов было практически равно 1 атм.

Для определения содержания воды в этаноле использовали метод газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром в качестве детектора) [5].

Осушку исходного этанола с содержанием воды 4,9 об. % проводили в плотно закрытых стеклянных сосудах — на 50 см³ спирта брали 27 г безводного CuSO_4 (избыток 25 % по сравнению со стехиометрией в расчете на моногидрат). Смесь периодически хорошо взбалтывали и выдерживали при комнатной температуре не менее двух суток. Пробы для анализа отбирали специальной пипеткой с одновременным фильтрованием без доступа влажного воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

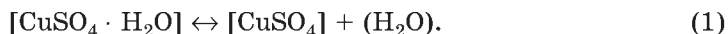
Содержание воды в осушенном этиловом спирте было найдено равным от 0,25 об. % (через 2 суток осушки) до 0,15 об. % (через 7 месяцев), т. е. почти в 10 раз меньше, чем с использованием методики [2]. Достижимая степень осушки этанола довольно высока и ранее была обеспечена нами [5] только в результате применения более сильных осушителей — оксида кальция и металлического кальция. Такой этанол вполне может использоваться в лаборатории для многих препаративных целей.

Сравнительно быстрое и полное превращение сульфата меди в его моногидрат может быть обеспечено благодаря достаточно высокой дисперсности сульфата [12]. Для ее определения была измерена удельная поверхность синтезированного CuSO_4 . Для образца массой 0,3264 г, полученного при высушивании 5 г пентагидрата, среднее значение адсорбции аргона составило $24,8 \pm 1,9$ мкмоль, что соответствует величине удельной поверхности $7,6 \pm 0,6$ м²/г (доверительный интервал 0,95). При высушивании большой навески пентагидрата (380 г) рекомендованные выше условия сушки не удается полностью реализовать, поэтому получены образцы с меньшей удельной поверхностью, равной $4,2 \pm 0,2$ м²/г.

Анализ результатов показывает, что одна из основных причин неэффективности имеющихся в литературе методик осушки состоит в использовании устаревших данных о составе низших гидратов сульфата меди, на основе которых при расчете количества осушителя предполагается образование дигидрата, а не моногидрата [2]. Поэтому безводного сульфата меди оказывается недостаточно для полного связывания воды, а образующийся моногидрат,

действительно, является очень слабым осушителем. Схема термического разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с образованием малоустойчивого $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и прочного моногидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждена нами в результате дериватографического исследования этого процесса. Однако правильного учета состава кристаллогидратов оказывается недостаточно для оценки эффективности использования сульфата меди(II) как осушителя.

Рассмотрим процесс осушки спирта сульфатом меди с позиций теории химического равновесия. Осушающая способность безводного CuSO_4 определяется равновесием диссоциации его моногидрата:



Обозначим давление пара воды над CuSO_4 как P_h . С другой стороны, над спиртом, содержащим воду, также создается определенное давление пара воды, равное P_a . Условием равновесия между безводным сульфатом меди и спиртом, содержащим воду, является равенство $P_h = P_a$. Таким образом, для определения с позиций химической термодинамики степени осушки этанола различными химическими осушителями необходимо рассчитать для них величины P_h и сравнить их с концентрационной зависимостью P_a .

Имеющиеся экспериментальные данные относительно реакции (1) существенно различаются. На рис. 1 они представлены в координатах $\ln P/P_0 - 1000/T$, где P_0 — стандартное давление, а P/P_0 — термодинамическое (безразмерное) давление паров воды (линии 1 и 3). Результаты наших термодинамических расчетов (линия 2) расположены между этими двумя рядами значений, поэтому при обсуждении результатов именно эти величины приняты за основу.

По уравнению для линии 1 на рис. 1 находим $P(\text{H}_2\text{O})/P_0$ — равновесное давление паров воды для реакции (1) при температуре 20 °С, оно равно $6,8 \cdot 10^{-6}$.

На рис. 2, а представлена описанная в справочнике [14] зависимость давления насыщенного пара воды над этанолом от концентрации H_2O (молярной доли N) в спирте при 20 °С. Видно, что вблизи чистой воды, когда $N(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1$, эта зависимость не соответствует закону Рауля. Следовательно,

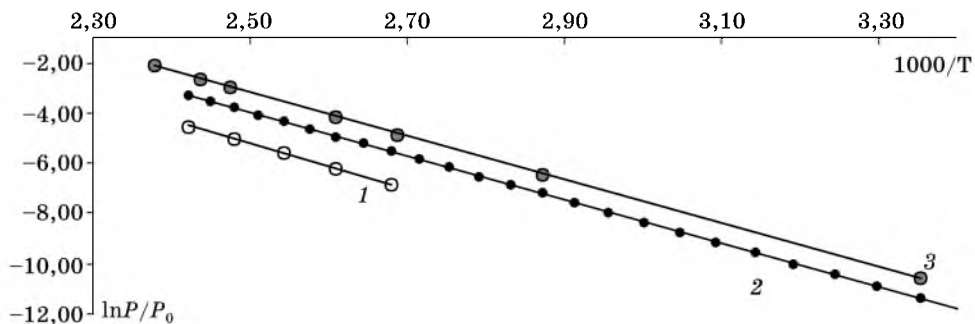


Рис. 1. Термическое разложение моногидрата CuSO_4 (реакция 1):
1 — по данным [6], $\ln P/P_0 = 16,983 - 8881/T$; 2 — наш расчет по термодинамическим данным [13], $\ln P/P_0 = 17,81 - 8709/T$; 3 — по данным [12], $\ln P/P_0 = 18,471 - 8671/T$

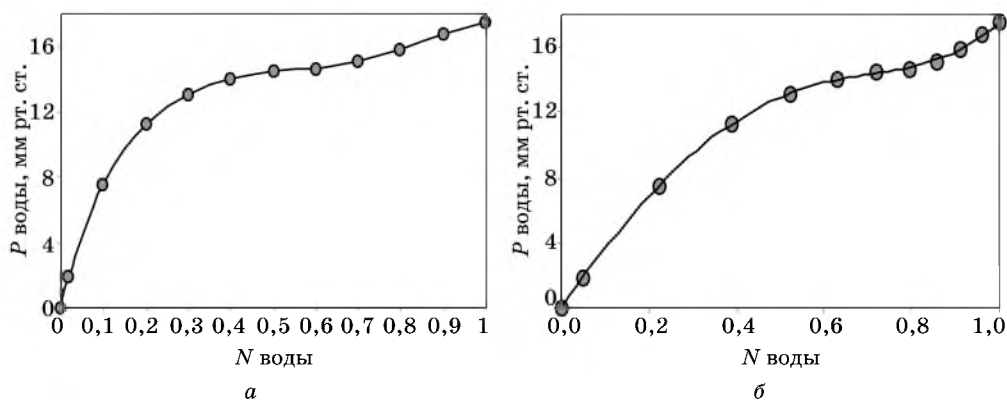


Рис. 2. Зависимость давления пара воды над этанолом от концентрации H_2O при 20 °С:
а — по данным [14], б — по данным [15]

эти данные ошибочны. На рис. 2, б представлена эта же зависимость по данным [15]. В этом случае закон Рауля соблюдается. Величины давления паров воды в обеих работах одинаковы, но в [14] ошибочно указаны молярные проценты вместо массовых.

Вблизи чистого этанола для воды хорошо соблюдается закон Генри:

$$P(H_2O)/P_0 = 0,050 \cdot N(H_2O). \quad (2)$$

Таким образом, при использовании в качестве осушителя безводного $CuSO_4$ и при достижении равновесия реакции (1) содержание воды в $N(H_2O)$ (этанол) должно составлять $1,4 \cdot 10^{-4}$. Это соответствует массовой доле (ω) воды в спирте, равной $5,5 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в соответствии с имеющимися тензиметрическими и термодинамическими данными осушенный с помощью безводного $CuSO_4$ этанол должен содержать всего 0,004 об. % воды. Этот результат отличается от полученных экспериментальных данных в несколько десятков раз.

Можно предположить три возможные причины таких расхождений.

1. Неточность исходных термодинамических данных. Расчеты показывают, что эта ошибка не может превысить множителя 3.

2. Образование на поверхности частиц безводного сульфата меди высокодисперсной фазы моногидрата, как это было недавно предположено для хлоридных систем меди и марганца [12]. В этом случае дисперсность сульфата меди после осушки спирта должна возрасти. Действительно, удельная поверхность этого вещества найдена равной $11,2 \pm 0,4$ м²/г (исходный сульфат — $4,2 \pm 0,2$ м²/г). Таким образом, нами впервые получено прямое экспериментальное свидетельство образования высокодисперсной фазы в процессах гидратации безводных солей. Однако и это явление не может полностью объяснить наблюдающиеся расхождения.

3. Решающим фактором оказывается малая скорость установления равновесия в изучаемой системе. Для обработки данных по кинетике топохими-

ческого процесса сушки мы использовали уравнение Ерофеева-Авраами. В соответствии с расчетами по этому уравнению 85 % воды поглощается за время менее 1 с, 95 % — за сутки, а дальше скорость резко снижается. Так, 97 % воды поглощается почти за 1 год, а 98 % — за 20 лет. При этом содержание воды в спирте должно снизиться всего до 0,1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д., Дудкина Е. Н. и др. // К 30-летию МГУП: Сб. научн. тр. Минск : Изд. Центр БГУ, 2003. С. 67—75.
2. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М. : Химия, 1973. 717 с.
3. Стабников В. Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.: Пищ. пром., 1969. 456 с.
4. Берлин А. Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М.: Химия, 1973. 366 с.
5. Козловская Е. И., Жогальский А. Н., Поляченко Л. Д. и др. // Материалы 3 Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология пищевых производств», МГТИ. Могилев, 2002. С. 282—283.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
7. Gmelins Handbuch der Anorg // Chem. 8 Auflage, System-Nummer 60, Kupfer, Teil B — Lieferung 1, 1958. S. 500 — 567.
8. Кургинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
9. Galwey A. K. // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 355. P. 181—238.
10. Пахоменко А. Н., Иорбалиди А. А., Поляченко Л. Д. и др. // Свиридовские чтения. Минск : БГУ, 2005. Вып. 2. С. 32—35.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
12. Polyachenok O. G., Dudkina E. N., Branovitskaya N. V. et al. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 467. P. 44—53.
13. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / отв. ред. В. П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965—1982. Вып. 1—10.
14. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1008 с.
15. Стабников В. Н., Ройтер И. М., Процюк Т. Б. Этиловый спирт. М.: Пищ. пром., 1976. 272 с.

УДК 541.49+547(564.4+565.2)

Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА, А. Т. ГРЕСЬ,
Г. И. ПОЛОЗОВ, Н. П. ОСИПОВИЧ,
А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ, Р. А. ЖЕЛДАКОВА, О. И. ШАДЫРО

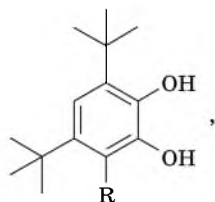
БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II), Ni(II) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНОЛОВ

Одной из актуальных проблем современной химии является синтез субстанций и разработка эффективных лекарственных препаратов для борьбы с микробными и паразитарными инфекционными заболеваниями, которые являются причиной 20 % летальных исходов [1]. В этой связи первостепенное значение приобретает поиск и разработка новых лекарственных средств

широкого спектра действия для комбинированной химиотерапии инфекций из-за возросшего уровня резистентности микроорганизмов к известным антимикробным средствам, в том числе к антибиотикам и сульфаниламидам [2, 3]. Ранее было показано [4, 5], что перспективной областью поиска биоактивных соединений для этих целей являются комплексы меди(II) с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенолов, которые продемонстрировали высокий уровень антибактериальной и антифунгальной активности. В данной статье представлены результаты исследования, посвященного синтезу биоактивных комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с производными серосодержащих дифенолов и их свойствам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) в качестве лигандов использовались серосодержащие производные дифенола I—IV с общей структурной формулой:



в которых R имеет состав: R = $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксибензол (I), R = SCH_2COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (II), R = SOCH_2COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфенил)уксусная кислота (III), R = $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипропилсульфанил)-1,2-дигидроксибензол (IV).

Производные пространственно экранированных дифенолов I—IV и их металлокомплексы синтезировали по методикам, ранее опубликованным нами соответственно в работах [6, 7] и [5]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CuK_α -излучение). Для расчета молярной электропроводности растворов металлокомплексов сопротивление R раствора (10^{-3} моль/дм³) в ацетонитриле измеряли при 20 °C с использованием стандартной (1 см) кюветы, платиновых электродов и измерителя импеданса TESLA BMS91. ИК-спектры снимали на инфракрасном FT-IR спектрометре Spectrum 1000 в диапазоне 4000—400 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Термограммы записывали на приборе ОД—103 при изменении температуры от 20 °C до 450 °C со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ выполнен в Институте физики НАН Беларуси на приборе Vario EL GmbH (CHNS mode) (с точностью $\pm 0,01$ %). Атомно-эмиссионный анализ содержания металла в комплексах проводился на спектрометре Spectroflame Modula. Образец разлагался при обработке раствором $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1) в микроволновой установке Milestone mls 1200 в герметичном контейнере. После разложения комплекса определялось содержание металла в полученном растворе. Оптические спектры

поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220—900 нм с точностью ± 2 нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Антимикробную активность определяли по стандартной методике [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием потенциометрического метода изучено комплексообразование ионов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с выше указанными производными фенольного ряда в водно-этанольном растворе [9]. На основании полученных результатов рассчитаны константы депротонирования лигандов, а также определены константы устойчивости образующихся в растворе металлокомплексов. Использование разработанной нами и описанной в [5] методики синтеза позволило выделить в твердую фазу ряд комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с соединениями I—IV. Согласно данным рентгенофазового анализа, они характеризуются индивидуальным набором межплоскостных расстояний. Данные элементного анализа комплексов, приведенные в табл. 1, свидетельствуют об образовании металлокомплексов с различным стехиометрическим отношением металла и лиганда, причем в некоторых случаях расчет указывает на присутствие в их составе молекул воды.

Таблица 1
Результаты элементного анализа металлокомплексов с лигандами I—IV

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов, % (найденно/вычислено)			
		C	H	S	Металл
Co(L ^I) ₂	C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Co	58,73/58,81	7,65/7,71	9,74/9,82	8,94/9,02
Ni(L ^I) ₂	C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Ni	58,74/58,83	7,61/7,71	9,73/9,82	8,90/8,99
Co(H ₂ O) ₂ L ^{II}	C ₁₆ H ₂₆ SO ₆ Co	47,31/47,42	6,31/6,42	7,81/7,90	14,47/14,56
Ni(L ^{II}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Ni	56,28/56,37	6,69/6,80	9,32/9,41	8,53/8,62
Zn(L ^{II}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Zn	55,74/55,82	6,62/6,73	9,23/9,32	9,42/9,51
Co(L ^{III}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Co	53,74/53,82	6,41/6,49	8,90/8,99	8,17/8,26
Ni(L ^{III}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Ni	53,76/53,85	6,40/6,49	8,88/8,99	8,15/8,23
Zn(L ^{III}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Zn	53,25/53,34	6,34/6,43	8,80/8,91	9,00/9,08
Co(L ^{IV}) ₂	C ₃₄ H ₅₄ S ₂ O ₈ Co	57,11/57,22	7,48/7,57	8,88/8,98	8,19/8,27

Величины молярной электропроводности для комплексов (в ацетонитриле) находятся в интервале $\Lambda_{\text{мол}} = 2,2 \div 10,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и свидетельствуют об их неэлектролитной природе [10].

На кривых ДТА всех исследовавшихся металлокомплексов в области температур 60—150 °С не наблюдается эндотермических пиков. Следовательно, молекулы растворителя не входят в состав их внешней координационной сферы [11]. Как видно из табл. 2, комплексы термически устойчивы вплоть до 160 °С. Термическое разложение металлокомплексов характеризуется различным количеством экзопиков, однако в целом можно выделить две стадии.

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа комплексов
в Co(II), Ni(II) и Zn(II) с лигандами I—IV при экзотермическом процессе

Комплекс	Температурный интервал разложения, °C	Потеря массы, %	
		Найдено	Вычислено
Co(L ^I) ₂	180—390	87,4	88,6
Ni(L ^I) ₂	210—430	87,5	88,6
Co(H ₂ O) ₂ L ^{II}	290—360	80,6	81,5
Ni(L ^{II}) ₂	170—390	88,2	89,0
Zn(L ^{II}) ₂	210—400	87,5	88,2
Co(L ^{III}) ₂	170—390	79,9	89,5
Ni(L ^{III}) ₂	170—380	88,8	89,5
Zn(L ^{III}) ₂	180—400	88,1	88,7
Co(L ^{IV}) ₂	160—380	88,8	89,5

Первой стадии разложения соответствует температурный интервал 160—260 °C, что может быть связано с частичной деструкцией лигандов [11]. Второй экзотермический пик находится в области температур 290—430 °C и соответствует максимальной потере массы на кривой ТГ, которая происходит вплоть до полного разложения комплексов, причем лиганды окончательно разлагаются выше 400 °C.

Способ координации лигандов I—IV в вышеуказанных комплексах и геометрию их координационных узлов устанавливали с использованием методов спектроскопии (табл. 3, 4). Согласно результатам анализа ИК-спектров, при комплексообразовании, как правило, реализуются возможности координации через атомы кислорода карбоксильной, сульфоксидной и фенольной группы, а также через атом серы, который находится в боковой цепи и связан с бензольным кольцом.

Различия в положении и интенсивности полос $\nu(\text{—OH})$ и $\nu(\text{C—O})$ в спектрах подавляющего большинства лигандов и соответствующих им металлокомплексов указывают на координацию лиганда через атом кислорода фенольной группы (в протонированной или депротонированной форме). Лишь в металлокомплексах, образованных лигандом III, гидроксогруппа не участвует в формировании координационного узла. Одной из характерных особенностей координации исследовавшихся лигандов в металлокомплексах является непременно вовлечение в нее карбоксильной и сульфоксидной групп, если они присутствуют в молекуле лиганда, причем сульфоксидная группа, как правило, координируется через атом кислорода.

В металлокомплексах, образованных лигандами I, II и IV, в координации участвует связанный с бензольным кольцом атом серы-заместителя, находящегося в *орто*-положении к одной из фенольных групп, при этом образуются пятичленные координационные узлы, в состав которых не входит вторая фенольная группа производных дифенола.

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах лигандов I–IV
и их комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II)

Соединение	$\nu(\text{—OH})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—S})$	$\nu(\text{COO—})$	$\nu(\text{S=O})$	$\nu(\text{Me—O})$
L ^I	3536 ср 3339 ср	1202 сл 1062 ср 1004 сл	848 сл 680 сл	—	—	—
Co(L ^I) ₂	3617 сл 3338 сл	1056 ср	634 сл	—	—	581 сл 532 сл
Ni(L ^I) ₂	3425 ср	1012 сл	638 сл	—	—	578 сл 532 сл
L ^{II}	3545 с 3447 сл 3349 с	1207 ос 1163 ср 1117 сл 1027 сл	775 сл 677 ср 665 ср 614 сл	—	—	—
Co(H ₂ O) ₂ L ^{II}	3424 с	1169 с	639 с	1573 ос	—	576 сл 477 сл
Ni(L ^{II}) ₂	3366 с	1168 ср 1027 сл	767 сл 638 сл	1581 с	—	579 сл
Zn(L ^{II}) ₂	3545 сл	1156 ср 1026 сл	769 сл	1580 ср	—	579 сл 510 сл
L ^{III}	3510 с 3463 с 3348 с	1167 с 1134 ср	687 с 612 с	—	1005 с	—
Co(L ^{III}) ₂	3622 ср 3403 ср	1168 ср 1136 сл	685 ср 613 сл	1577 с	1024 сл	477 сл
Ni(L ^{III}) ₂	3627 с 3392 ос	1169 с 1125 ср	684 ос 617 с	1588 ос	1026 ср	447 ср 415 ср
Zn(L ^{III}) ₂	3624 сл 3404 сл 3201 сл	1168 сл 1134 сл	685 ср 616 ср	1578 ср	1023 сл	515 сл
L ^{IV}	3554 с 3345 с	1069 с 1025 с	679 ср 613 ср	—	—	—
Co(L ^{IV}) ₂	3570 с 3253 с	1168 ср 1062 с 1015 ср	691 ср	—	—	566 сл 490 сл 447 сл

Примечание: ос — очень сильное, с — сильное, ср — среднее, сл — слабое.

Следует отметить, что изменения в положении и интенсивности полос, свидетельствующие об образовании металлокомплексов, происходят в низкочастотной области ИК-спектров ($\nu < 580 \text{ см}^{-1}$), где расположены полосы валентных колебаний М—О.

Таблица 4

Основные характеристики электронных спектров поглощения комплексов
Co(II), Ni(II) и Zn(II) и их координационных узлов

Комплекс	Хромофор	Полосы поглощения, $\lambda_{\max}$, нм	Геометрия координационного узла
Co(L ^{VI}) ₂	CoO ₄	405 sh (O _{phenolate} →Co ^{II} ПЗЛМ); 345 (O _{S=O} →Co ^{II} ПЗЛМ); 305, 255, 225 (ВПЛ)	Плоскоквадратный
Ni(L ^{VI}) ₂	NiO ₄	400 sh (O _{phenolate} →Ni ^{II} ПЗЛМ); 340(O _{S=O} →Ni ^{II} ПЗЛМ); 305, 255, 225 (ВПЛ)	Плоскоквадратный
Zn(L ^{VI}) ₂	ZnO ₄	305, 255, 225 (ВПЛ)	Тетраэдрический
Co(L ^V) ₂ , Co(L ^{IX}) ₂	CoO ₂ S ₂	510—520 sh (d—d); 400—405 (O _{phenolate} →Co ^{II} ПЗЛМ); 315—320 (S→Co ^{II} ПЗЛМ); 255, 225 (ВПЛ)	Плоскоквадратный
Ni(L ^V) ₂	NiO ₂ S ₂	440 sh (d—d); 390 sh (O _{phenolate} →Ni ^{II} ПЗЛМ); 315—320 (S→Ni ^{II} ПЗЛМ); 255, 225 (ВПЛ)	Плоскоквадратный
Co(H ₂ O) ₂ L ^{VI}	CoO ₅ S	545sh (d—d); 410 (O _{phenolate} →Co ^{II} ПЗЛМ); 355 (S→Co ^{II} ПЗЛМ); 305, 230 (ВПЛ)	Октаэдрический
Ni(L ^{VI}) ₂	NiO ₄ S ₂	540 sh (d—d); 420 (O _{phenolate} →Ni ^{II} ПЗЛМ); 360 (S→Ni ^{II} ПЗЛМ); 305, 230 (ВПЛ)	Октаэдрический
Zn(L ^{VI}) ₂	ZnO ₄ S ₂	300, 230 (ВПЛ)	Октаэдрический

Для определения геометрии координационных узлов металлокомплексов проведен анализ электронных спектров поглощения. Для комплексов наблюдаются различные переходы ($d-d$, перенос заряда с участием орбиталей лиганда и металла (ПЗЛМ)), а также внутреннее поглощение лиганда (ВПЛ) (табл. 4). Анализ электронных спектров поглощения металлокомплексов указывает на плоскоквадратную (MO₂S₂) и октаэдрическую (MO₄S₂, MO₅S) геометрию их координационных узлов.

Для исследовавшихся металлокомплексов и лигандов проведено микробиологическое исследование в отношении тест-культур бактерий, дрожжей и грибов. Следует отметить высокий уровень активности металлокомплексов в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea* и *Staphylococcus saprophyticus* и практически отсутствие активности в отношении грамотрицательных бактерий. Так, комплексы Co(L^{III})₂ и Zn(L^{III})₂ весьма активны в отношении штамма *Staphylococcus saprophyticus*

(минимальная ингибирующая концентрация, МИК = $6,2 \pm 12,5$ мкг/см³), причем их активность превосходит ингибирующее действие исходных лигандов (МИК = $12,5 \pm 50$ мкг/см³).

Обращает на себя внимание достаточно высокая антифунгальная активность всех исследовавшихся серосодержащих дифенолов и их металлокомплексов в отношении таких грибов, как *Sclerotinia sclerotiorum* и *Botrytis cinerea* (коэффициент ингибирования роста тест-культур $RI = 100$ %), особенно с учетом того, что поиск эффективных способов борьбы с *Botrytis cinerea* представляет в настоящее время серьезную проблему практической микологии [12].

ВЫВОДЫ

1. С использованием разработанной нами ранее методики получены в индивидуальном состоянии 9 новых комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с производными серосодержащих дифенолов. Установлено, что их состав соответствует общим формулам ML_2 или $M(H_2O)_2L$ и они являются неэлектролитами.

2. Координационные узлы синтезированных комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) производных серосодержащих дифенолов характеризуются плоскоквадратной (MO_2S_2) и октаэдрической геометрией (MO_4S_2 , MO_5S).

3. Результаты микробиологического исследования указывают на наличие у вышеуказанных комплексов высокой активности в отношении *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Sarcina lutea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Botrytis cinerea*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schiffmann R., Neugebauer A., Klein Ch. D. // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. P. 511—522.
2. Singh K., Barwa M. S., Tyagi P. // Eur. J. Med Chem. 2006. Vol. 41. P. 147—153.
3. Kasuga N.Ch., Sekino K., Koumo Ch. et al. // J. Inorg. Biochem. 2001. Vol. 84. P. 55—65.
4. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 3603—3610.
5. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Centr. Eur. J. Chem. 2006. Vol. 4, № 3. P. 440—457.
6. Шадыро О. И., Тимощук В. А., Полозов Г. И. и др. // Хим.-фарм. журн. 1999. № 7. С. 25—27.
7. Масловская Л. А., Петрикевич Д. К., Шадыро О. И. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 11. С. 1899—1902.
8. Першин Г. Н. Методы экспериментальной химиотерапии М. : Медицина, 1971. 536 с.
9. Ковальчук Т. В. Синтез и свойства биоактивных комплексов меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2007. 158 с.
10. Malhotra R., Singh J. P., Dudeja M. et al. // J. Inorg. Biochem. 1992. Vol. 46. P. 119—127.
11. Кукушкин Ю. Н., Будакова В. Ф., Седова Г. Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Л. : Изд-во ЛГУ, 1981. 176 с.
12. Weiqun Z., Wen Y., Liqun X. et al. // J. Inorg. Biochem. 2005. Vol. 99. P. 1314—1319.

УДК 541.49

А. Т. ГРЕСЬ, Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА,
Г. И. ПОЛОЗОВ, Н. П. ОСИПОВИЧ,
А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ, И. И. АЗАРКО,
Р. А. ЖЕЛДАКОВА, О. И. ШАДЫРО

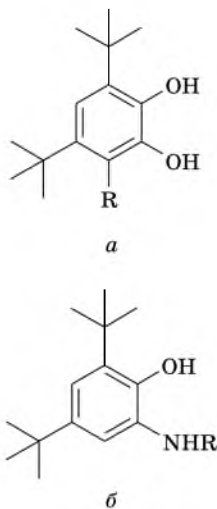
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Mn(II) И Fe(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОФЕНОЛОВ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНОЛОВ

Результаты исследования свойств комплексов биоактивных производных пространственно экранированных аминифенолов и дифенолов с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Ag(I) показали их перспективность как потенциальных антимикробных агентов [1, 2]. С целью расширения области поиска новых эффективных химиотерапевтических агентов представляет интерес дальнейшее изучение комплексообразования фенольных производных с другими ионами биометаллов, особенно с такими редокс-активными, как Fe(II) и Mn(II), которые могут влиять на свойства этих лигандов, в том числе и на их биоактивность. Основные аргументы в пользу продолжения этого исследования, на наш взгляд, следующие: во-первых, ранее показано [3], что комплексы Mn(II) и Fe(II) с некоторыми органическими лигандами характеризуются заметной противоопухолевой активностью, а комплексы Mn(II), кроме того, обладают высокой антифунгальной активностью в отношении патогенных дрожжей *Candida albicans*; во-вторых, комплексы Fe(II) и Mn(II) с фенольными производными оказались удобной низкомолекулярной моделью для изучения протекающих в живых организмах процессов с участием различных ферментов [3], информация о которых необходима для поиска и разработки новых химиотерапевтических агентов на основе металлокомплексов.

Цель данной работы состояла в изучении комплексообразования ионов Mn(II) и Fe(II) с производными пространственно экранированных аминифенолов и серосодержащих дифенолов в водно-этанольном растворе, определении состава комплексов и геометрии координационного узла в твердом состоянии, а также оценки уровня их антифунгальной активности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения комплексообразования ионов Mn(II) и Fe(II) с производными фенольного ряда в качестве лигандов использовали дифенолы и аминифенолы, структурные формулы которых приведены на рисунке. Изучение комплексообразования этих ионов проводили методом рН-метрического титрования в водно-этанольном растворе (1 : 1) и атмосфере аргона. В работе использовали иономер И—130. Для расчета по данным эксперимента констант устойчивости образующихся в растворе комплексов использовали известный алгоритм расчета [4]; совместное решение системы уравнений, описывающих протекающие равновесные процессы, осуществляли в программе MathCad [5].



Структурные формулы серосодержащих производных дифенола:

a — лиганды I—V, в которых R имеет состав:
 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксibenзол (I), SCH_2COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (II), SOCH_2COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусная кислота (III), $\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфинил)-1,2-дигидрокси-бензол (IV), $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипропил-сульфанил)-1,2-дигидроксibenзол (V);

b — лиганды VI и VII, в которых R имеет состав:
 H — 4,6-ди-*трет*-бутил-2-аминофенол (VI),
 C_6H_5 — 2-анилино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (VII)

Производные пространственно экранированных дифенолов I—VII и их металлокомплексы синтезировали по методикам, ранее опубликованным нами соответственно в работах [6—8] и [1, 2]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CuK_α -излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном FT-IR спектрометре Spectrum 1000 в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Термограммы записывали на приборе ОД—103 при изменении температуры от $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $450\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 5 град/мин . Элементный анализ выполнен на приборе Vario EL GmbH (CHNS mode) с точностью $\pm 0,01\%$. Атомно-эмиссионный анализ содержания металла в комплексах проводился на спектрометре Spectroflame Modula. Образец разлагали при обработке раствором $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1) в микроволновой установке Milestone mls 1200 в герметичном контейнере. После разложения комплекса определяли содержание металла в полученном растворе. Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн $220\text{—}900\text{ нм}$ с точностью $\pm 2\text{ нм}$ с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; $9,3\text{ ГГц}$) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре с использованием в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и ион Mn^{+2} в решетке MgO . Антифунгальную активность определяли по стандартной методике [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение комплексообразования в водно-этанольном растворе ионов Mn(II) и Fe(II) с лигандами I—VII показало, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава металл(II) : лиганд = 1 : 2. Ступенчатые константы устойчивости комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы устойчивости металлокомплексов ($\lg K_{\text{уст}}$)

Лиганд	$pK_{\text{уст}}$	Ион металла(II)	
		Fe(II)	Mn(II)
I	K_I	$3,24 \pm 0,09$	$3,03 \pm 0,08$
	K_{II}	$2,54 \pm 0,10$	$2,60 \pm 0,06$
II	K_I	$3,09 \pm 0,07$	$3,28 \pm 0,08$
	K_{II}	$2,69 \pm 0,10$	$2,75 \pm 0,08$
III	K_I	$3,39 \pm 0,09$	$3,43 \pm 0,08$
	K_{II}	$2,96 \pm 0,08$	$2,93 \pm 0,07$
IV	K_I	$3,11 \pm 0,08$	$3,17 \pm 0,08$
	K_{II}	$2,46 \pm 0,08$	$2,47 \pm 0,09$
V	K_I	$3,01 \pm 0,06$	$3,09 \pm 0,07$
	K_{II}	$2,28 \pm 0,08$	$2,39 \pm 0,11$
VI	K_I	$3,19 \pm 0,11$	$3,29 \pm 0,10$
	K_{II}	$2,35 \pm 0,07$	$2,44 \pm 0,06$
VII	K_I	$3,38 \pm 0,07$	$3,3 \pm 0,09$
	K_{II}	$2,85 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,08$

С использованием методики синтеза [1, 2] выделены в кристаллическом состоянии комплексы Fe(II) и Mn(II) с лигандами I—VII. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле, диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их новыми индивидуальными химическими соединениями. Результаты элементного анализа (табл. 2) свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле ML_2 (где M = Fe(II) или Mn(II), а L — лиганды I—VII).

На термограммах металлокомплексов в области температур 60—150 °C на кривых ДТА эндотермических пиков не наблюдается, что указывает на отсутствие молекул растворителя в их внешней координационной сфере.

Для определения состава координационных узлов металлокомплексов использовали метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах лигандов присутствуют полосы в области 3540—3300 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям фенольных OH-групп, ассоциированных межмолекулярными водородными связями (табл. 3, 4). В спектрах комплексов Mn(II) и Fe(II) в этой области регистрируется от одной до трех полос, а смещение в низкочастотную

область полос поглощения валентных колебаний связи С—О подтверждает участие фенольных ОН-групп лигандов в координации с ионами металла. Наблюдаемые изменения вследствие комплексообразования могут быть обусловлены наличием в молекулах комплексов свободной и связанной водородными связями ОН-групп [10].

Установлены особенности координации лиганда в комплексе $\text{Mn}(\text{L}^{\text{III}})_2$: в спектре лиганда III присутствуют три широкие полосы 3510, 3463 и 3348 см^{-1} , в спектрах его комплекса $\text{Mn}(\text{L}^{\text{III}})_2$ первая из них сужается, становится более интенсивной и смещается в высокочастотную область, вторая — исчезает, а третья полоса смещается в область более низких частот (табл. 3).

Отсутствие полос колебаний COOH -группы (1760—1740 см^{-1}) в спектрах комплексов $\text{Mn}(\text{L}^{\text{II}})_2$, $\text{Fe}(\text{L}^{\text{II}})_2$, $\text{Mn}(\text{L}^{\text{III}})_2$ и $\text{Fe}(\text{L}^{\text{III}})_2$ и появление новых полос в области 1600—1573 см^{-1} , которые могут быть отнесены к карбоксилат-иону, является следствием образования координационной связи карбоксильной группы с ионом металла(II) (табл. 3).

Изменения положения и интенсивности полос, соответствующих валентным колебаниям связи С—S в спектрах комплексов серосодержащих дифенолов по сравнению с исходными лигандами, указывают на включение атома серы в координационные узлы этих комплексов. Лишь в комплексах $\text{Mn}(\text{L}^{\text{III}})_2$, $\text{Fe}(\text{L}^{\text{III}})_2$ и $\text{Fe}(\text{L}^{\text{III}})_2$ в состав координационных узлов вместо атома серы входит атом кислорода сульфоксидной группы. Об этом свидетельствует отсутствие изменений в положении и интенсивности полосы валентных колебаний связи С—S и значительное смещение колебаний группы $\text{S}=\text{O}$ в их спектрах (табл. 3). Интенсивные полосы в области 580—470 см^{-1} принадлежат связи М—О.

Таблица 2

Результаты химического элементного анализа
металлокомплексов с лигандами I—VII

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов (найденно/вычислено), %				
		C	H	S	N	Металл
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{I}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{O}_6\text{Fe}$	58,95/59,09	77,41/77,55	9,80/9,87	—	8,48/8,59
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{II}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{O}_8\text{Mn}$	56,60/56,69	6,75/6,84	9,38/9,47	—	8,05/8,11
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{II}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{O}_8\text{Fe}$	56,52/56,61	6,82/6,84	9,38/9,45	—	8,16/8,23
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{III}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Mn}$	54,01/54,13	6,45/6,53	8,91/9,04	—	7,65/7,74
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{III}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Fe}$	55,98/54,06	6,43/6,53	8,92/9,03	—	7,77/7,86
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{IV}})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Fe}$	56,23/56,32	7,30/7,39	9,32/9,41	—	8,10/8,19
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{V}})_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{O}_8\text{Fe}$	57,39/57,48	7,56/7,67	6,90/7,03	—	7,79/7,87
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{VI}})_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$	67,79/67,84	8,88/8,96	—	5,57/5,65	11,01/11,09
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{VI}})_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}$	67,61/67,72	8,82/8,94	—	5,58/5,65	11,14/11,25
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{VII}})_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$	74,05/74,17	8,01/8,09	—	4,21/4,33	8,37/8,49

Таблица 3

Полосы поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах лигандов I—V и их комплексов

Соединение	$\nu(\text{—OH})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—S})$	$\nu(\text{COO—})$	$\nu(\text{S=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Me—O})$
L ^I	3536 ср 3339 ср	1202 сл 1062 ср 1004 сл	848 сл 680 сл	—	—	1604 сл 1561 сл	—
Fe(L ^I) ₂	3360 сл	1058 ср 1180 сл	619 ср 812 сл	—	—	1481 сл	592 ср 553 ср
L ^{II}	3545 с 3447 сл 3349 с	1207 ос 1163 ср 1117 сл 1027 сл	775 сл 677 ср 614 сл	—	—	1487 ср	—
Mn(L ^{II}) ₂	3429 ср	1188 с 1113 с 1025 ср	757 сл 668 ср	1383 ср	—	1473 ср	582 ср 532 ср
Fe(L ^{II}) ₂	3446 сл	1189 ср 1175 ср 1115 ср 1026 ср	668 ср	1395 ср	—	1474 сл	582 ср 531 сл 509 сл
L ^{III}	3510 с 3463 с 3348 с	1167 с 1134 ср	687 с 612 с	—	1005 с	1602 ср	—
Mn(L ^{III}) ₂	3625 с 3391 с 3286 сл	1168 с 1131 ср	688 с 612 с	1577 ср 1390 ср	1023 ср	1485 ср	562 ср 584 ср 472 ср
Fe(L ^{III}) ₂	3419 сл	1171 ср 1135 сл 1085 сл 1045 сл	696 ср 617 ср	1575 ср	1027 сл	1490 ср	581 ср 554 ср 503 ср
L ^{IV}	3535 с 3253 с	1200 ср 1167 с	679 ср 613 ср	—	1062 ср	1596 сл	—
Fe(L ^{IV}) ₂	3533 сл 3415 сл	1168 ср 1130 сл	688 ср 637 ср 614 ср	—	1024 ср	1593 сл	579 ср 519 ср
L ^V	3554 с 3345 с	1069 с 1025 с	679 ср 613 ср	—	—	1604 сл 1560 ср	—
Fe(L ^V) ₂	3319 ср	1058 с 1027 с	630 сл	—	—	1600 сл 1481 сл	566 ср 534 ср 504 ср

Примечание: ос — очень сильное, с — сильное, ср — среднее, сл — слабое.

Установлено, что в координационном взаимодействии производных аминифенолов с ионами Fe(II) и Mn(II) участвует атом кислорода фенольной OH-группы в депротонированной форме. Отсутствие в спектрах металлоком-

плексов характеристических полос, относящихся к колебаниям группы $C=N$ ($1690—1640\text{ см}^{-1}$), и низкочастотное смещение полос колебаний связей $C—N$ и $—NH$ свидетельствуют о координации аминогруппы в протонированной форме [10]. Ряд полос в области $420—585\text{ см}^{-1}$ может быть отнесен к валентным колебаниям связей $M—N$ и $M—O$ [10] (табл. 4).

Таблица 4

Полосы поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах лигандов V—VII и их комплексов

Соединение	$\nu(—OH)$	$\nu(C—O)$	$\nu(C—N)$	$\nu(M—N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(—NH)$	$\nu(M—O)$
L^{VI}	3290 ср	1235 с 1204 ср 1142 сл	1292 ср	—	1593 ср	3366 ср	—
$Mn(L^{VI})_2$	—	1008 ср 1047 ср 1100 с 1159 с	1310 с	427 сл	1598 ср 1495 ср	3351 ср	543 ср 526 сл
$Fe(L^{VI})_2$	—	1202 ср 1141 ср 1099 ср	1289 ср	430 сл	1593 ср	3290 ср	505 сл
L^{VII}	3585 ср	1202 ср 1150 сл	1311 с	—	1599 с 1495 с	3352 ср	—
$Mn(L^{VII})_2$	—	1024 сл 1076 сл	1310 ср 1395 сл	435 сл 450 ср	1598 ср 1495 ср	3331 сл 2955 ср	507 ср 542 ср 584 ср

Для определения геометрии координационных узлов металлокомплексов проведен анализ электронных спектров поглощения, которые включают характеристические переходы ($d—d$, перенос заряда с участием орбиталей лиганда и металла (ПЗЛМ)), а также внутреннее поглощение лиганда (ВПЛ).

Исходные лиганды характеризуются наличием в электронных спектрах поглощения полосы в области $230—285\text{ нм}$, которые относятся к ВПЛ. Для металлокомплексов наблюдается батохромный сдвиг в УФ-области спектра полос поглощения, которые относятся к ВПЛ. Появление в результате комплексообразования с ионами $Mn(II)$ и $Fe(II)$ максимумов в областях $290—295\text{ нм}$ и $395—490\text{ нм}$ свидетельствует о наличии переходов, обусловленных ПЗЛМ: соответственно $N(s) \rightarrow Me^{II}$ и $O_{phenolate} \rightarrow Me^{II}$ [11]. Присутствие полосы поглощения в спектре комплексов $Fe(L^I)_2$, $Fe(L^{IV})_2$, $Fe(L^V)_2$, $Mn(L^{VI})_2$, $Fe(L^{VI})_2$, $Mn(L^{VII})_2$ в области $485—550\text{ нм}$ относится к $d—d$ переходам и может указывать на плоскоквадратную геометрию их координационных узлов MO_2S_2 и MO_2N_2 , а наличие полос в спектре комплексов $Mn(L^{II})_2$, $Fe(L^{II})_2$, $Mn(L^{III})_2$, $Fe(L^{III})_2$ в области $590—680\text{ нм}$ — на октаэдрическую геометрию координационных узлов MO_4S_2 [11].

В спектрах ЭПР всех исследовавшихся комплексов $Mn(II)$ присутствует широкий сигнал ($200—500\text{ Г}$), величина g -фактора которого заметно отлича-

ется от чисто спинового значения 2,0023 ($g = 2,015 \pm 2,040$). Это характерно для низкоспиновых комплексов Mn(II) с искаженной геометрией координационных узлов и практически без взаимодействия между атомами марганца [12]. Отсутствие сигнала в спектрах ЭПР у комплексов Fe(II) свидетельствует об их диамагнитном состоянии.

При проведении антифунгального скрининга комплексы $Mn(L^{II})_2$ и $Mn(L^{III})_2$ продемонстрировали очень высокую активность ($RI = 90\text{—}100\%$) в отношении культур *Sclerotinia sclerotiorum*, *Fusarium spp.* и *Botrytis cinerea*, которая превысила ингибирующую способность стандартных антибиотиков нистатина и тербинафина ($RI \leq 80\%$).

ВЫВОДЫ

1. Ионы Mn(II) и Fe(II) образуют в водно-этанольном растворе комплексы с производными аминифенолов VI—VII и серосодержащих дифенолов I—V, в которых отношение $M(II) : L = 1 : 2$, их константы устойчивости изменяются в пределах $2,45 \cdot 10^2 \div 2,69 \cdot 10^3$.

2. Состав всех синтезированных комплексов Mn(II) и Fe(II) в твердом состоянии соответствует общей формуле ML_2 .

3. Проведенное спектроскопическое исследование металлокомплексов указывает на плоскоквадратную (MO_2S_2 и MO_2N_2) и октаэдрическую (MO_4S_2) геометрию их координационных узлов.

4. Выявлена высокая антифунгальная активность комплексов $Mn(L^{II})_2$ и $Mn(L^{III})_2$ в отношении *Sclerotinia sclerotiorum*, *Fusarium spp.* и *Botrytis cinerea*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Centr. Eur. J. Chem. 2006. Vol. 4. P. 440—457.
2. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 3603—3610.
3. Uses of Inorganic Chemistry in Medicine / Ed. by N. P. Farrell. RCS, 1999. 159 p.
4. Бородин В. А. Козловский Е. В., Васильев В. П. и др. // Журн. коорд. химии 1986. Т. 31, № 1. С. 10—16.
5. Гурский Д., Турбина Е. MathCAD для студентов и школьников. СПб., 2005, 400 с.
6. Шадыро О. И., Тимощук В. А., Полозов Г. И. и др. // Хим.-фарм. журн. 1999. Т. 33, № 7. С. 25—27.
7. Шадыро О. И., Сорокин В. Л., Ксендзова Г. А. и др. // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36, № 8. С. 14—16.
8. Масловская Л. А., Петрикевич Д. К., Шадыро О. И. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 11. С. 1899—1902.
9. Першин Г. Н. Методы экспериментальной химиотерапии М. : Медицина, 1971. 536 с.
10. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М. : Мир, 1987. Т. 2. 443 с.
12. Керрингтон А. Магнитный резонанс и его применение в химии М. : Мир, 1970. 447 с.

УДК 541.49+547.796.1

А. П. МОСАЛКОВА, М. М. ДЕГТЯРИК,
П. Н. ГАПОНИК**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ МОНО-
И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОВ**

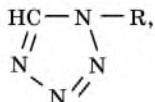
Традиционные методы синтеза координационных соединений (КС) основаны, как правило, на использовании солей металлов. При этом металлокомплексы получают в результате непосредственного взаимодействия компонентов: лиганда и источника металла [1]. Идея прямого синтеза состоит в использовании металлов или их оксидов в качестве исходных веществ для получения координационных соединений [2].

До настоящего времени не известно применение метода прямого синтеза для получения координационных соединений производных тетразола. В то же время ясно, что формирование координационной сферы металла в момент образования комплекса, являющееся характерной особенностью прямого синтеза, открывает огромные возможности, в частности, получения гетерометаллических КС тетразолов, обладающих особыми электронными, магнитными и биологическими свойствами благодаря присутствию нескольких металлических центров, а также наличию тетразольного цикла [3].

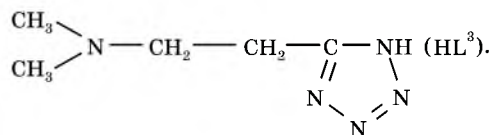
Цель работы — разработка прямого метода синтеза моно- и биметаллических комплексов замещенных тетразолов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза КС применяли порошок меди, гексагидрат хлорида кобальта(II), хлорид свинца(II) квалификации «ч». Растворители очищали по методикам [4]. 1-Этилтетразол (L^1), 1-(2-гидроксиэтил)тетразол (HL^2) и 5-(2-диметиламиноэтил)тетразол (HL^3) получали согласно методикам [5—7] соответственно. Используемые лиганды имеют следующие структурные формулы:



где R: CH_2CH_3 (L^1) или $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (HL^2),
а также



Содержание металла в комплексах определяли спектрофотометрически на однолучевом фотометре Spекol 21; галогенид-ионов — методом обратного

титрования по Фольгарду [8]. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 производства фирмы «Nicolet». Длинноволновые спектры (область $400\text{—}50\text{ см}^{-1}$) исходных тетразолов и комплексных соединений регистрировали на приборе Vertex 70 фирмы «Bruker Optik GmbH». Комплексный термический анализ проводили на термическом анализаторе STA 449 производства фирмы «NETZSCH» в атмосфере азота.

Синтез монометаллических КС тетразолов. $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$. К смеси 0,002 моль L^1 и 0,001 моль порошка меди в 15 см^3 метилового спирта добавляли при перемешивании $0,2\text{ см}^3\text{ HCl}_{\text{конц}}$ (0,002 моль). Реакционную смесь нагревали до 60°C на воздухе при перемешивании в течение 2 ч, потом охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение 10—12 ч. Образовавшийся комплекс светло-зеленого цвета отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Комплекс в виде кристаллов светло-зеленого цвета был получен с выходом 85 %. Найдено, %: Cu — 19,7; Cl — 21,0. Для $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ вычислено, %: Cu — 19,2; Cl — 21,5.

$\text{Cu}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2$. 0,002 моль HL^2 растворяли в 15 см^3 метилового спирта и добавляли 0,001 моль порошка меди и $0,2\text{ см}^3\text{ HCl}_{\text{конц}}$ (0,002 моль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до 60°C на воздухе в течение 3 ч. По мере растворения металлической меди раствор приобретал светло-зеленую окраску. Раствор медленно охлаждали до температуры $\sim 15^\circ\text{C}$. Комплекс в виде кристаллов зеленого цвета образовывался через 12 ч выдерживания раствора при этой температуре. Твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали на фильтре диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход комплекса составил 78 %. Найдено, %: Cu — 17,7; Cl — 20,1. Для $\text{Cu}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2$ вычислено, %: Cu — 17,5; Cl — 19,6.

Синтез биметаллических КС тетразолов. $\text{CuPb}(\text{L}^2)\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$. К раствору 0,002 моль HL^2 в 15 см^3 метилового спирта добавляли 0,001 моль порошка меди и 0,001 моль хлорида свинца(II). Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 10 ч. В конце нагревания испарением удаляли 2/3 объема растворителя и охлаждали до комнатной температуры. Мелкокристаллический комплекс зеленого цвета отделяли фильтрованием, трижды промывали диэтиловым эфиром объемом 5 см^3 . Сушили на воздухе. Выход комплекса составил 26 %. Найдено, %: Cu — 10,7; Cl — 25,6. Для $\text{CuPb}(\text{L}^2)\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$ вычислено, %: Cu — 11,4; Cl — 25,4.

$\text{CuCo}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_3$. К раствору 0,002 моль HL^3 и $0,1\text{ см}^3\text{ HCl}_{\text{конц}}$ в 20 см^3 метилового спирта добавляли 0,001 моль порошка меди и 0,001 моль гексагидрата хлорида кобальта(II), смесь перемешивали при нагревании до температуры кипения растворителя в течение 2 ч. Образовавшийся комплекс отделяли фильтрованием, трижды промывали охлажденным метиловым спиртом объемом 5 см^3 и сушили на воздухе. Выход комплекса составил 51 %. Найдено, %: Cu — 12,4; Cl — 20,5. Для $\text{CuCo}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_3$ вычислено, %: Cu — 12,4; Cl — 20,8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных [2] показывает, что прямой синтез координационных соединений из металлических порошков возможен в рамках условий и схем, приведенных в табл. 1.

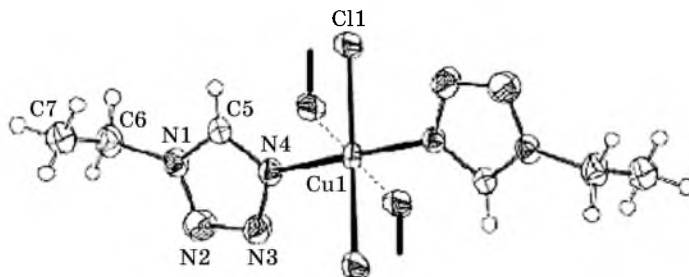
Таблица 1

Методы прямого синтеза координационных соединений

Синтез с использованием галогенсодержащих углеводородов	$M^0 + nL + CCl_4 \xrightarrow{Solv} ML_nCl_2$
Синтез с использованием солей аммония	$M^0 + nL + 2NH_4^+ + 1/2O_2 \xrightarrow{Solv} ML_n^{2+} + H_2O + 2NH_3$
Синтез в растворах протонодонорных реагентов	$M^0 + 2HL + 1/2O_2 \xrightarrow{Solv} ML_2 \cdot nSolv + H_2O$
	$M^0 + nL + 2HSlov + 1/2O_2 \rightarrow M(Slov)_2 \cdot nL + H_2O$

Найдено, что порошок меди в среде органических растворителей реагирует с тетразольными лигандами (L^1 или HL^2) в присутствии $HCl_{конц}$ или CCl_4 с образованием монометаллических комплексных соединений состава CuL_2Cl_2 , которые, в отличие от КС, выделенных традиционными путями [9], формируются в виде монокристаллов, пригодных для исследования их методом рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что структура комплекса $Cu(L^1)_2Cl_2$ описана в сообщении [10] (рисунок). Состав и физико-химические свойства монометаллических КС производных тетразола, полученных как традиционным путем, так и прямым методом, аналогичны. Эти комплексы имеют двумерную структуру и представляют большой интерес в качестве ферромагнитно-упорядочивающихся соединений [3].

Особый интерес представляет синтез гетерополиядерных координационных соединений. Существует два основных подхода, при которых возможно образование этих комплексов. Первый заключается в использовании полидентатных лигандов, дентатность которых превышает координационное число металла [11]. Второй подход может быть назван «анион-дефицитным». В этом случае недостаточное количество ацидолигандов «заставляет» протонодонорный лиганд становиться анионом и проявлять мостиковую функцию. В качестве одного из простейших типов протонодонорных полидентатных лигандов, содержащих различные донорные атомы в синтезе гетеробиметаллических КС, были рекомендованы аминоспирты [12]. Замена аминоспиртов на тетразолсодержащие протонодонорные лиганды позволила нам выделить в рамках предложенного «анион-дефицитного» метода биметаллические комплексы состава $CuPb(L^2)Cl_4 \cdot MeOH$ и $CuCo(L^3)_2Cl_3$. В отличие от аминоспиртов, для образования гетерометаллических КС тетразолов требуется более продолжительное время нагревания исходных реагентов.

Строение координационного узла комплекса $Cu(L^1)_2Cl_2$

К сожалению, на данном этапе вырастить монокристалл биметаллического комплексного соединения, пригодного для исследования методом рентгеноструктурного анализа, не удалось. Поэтому состав, свойства и строение полученных биметаллических комплексов изучали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа.

Исследование методом ИК-спектроскопии свободных HL^2 и HL^3 , а также их биметаллических комплексов позволило нам определить частоты, по которым можно судить о некоторых особенностях координации тетразольных лигандов. Так, смещение до $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ основных полос поглощения валентных колебаний связей тетразольного цикла $\nu(C=N)$, $\nu(N=N)$, $\nu(C-N)$ и $\nu(N-N)$ в спектрах комплексов $CuPb(L^2)Cl_4 \cdot MeOH$ и $CuCo(L^3)_2Cl_3$ в высокочастотную область свидетельствует о том, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота гетероцикла [13]. Кроме этого, в ИК-спектрах свободных лигандов вместе с валентно-деформационными колебаниями тетразольного цикла хорошо идентифицируются частоты валентных колебаний заместителя. Для свободного HL^2 это прежде всего относится к различным видам колебаний гидроксильной группы в β -положении алкильного заместителя (табл. 2). Так, валентные колебания $\nu(OH)$ в спектре HL^2 проявляются в виде широкой и интенсивной полосы поглощения при 3450 см^{-1} , что указывает на наличие межмолекулярных водородных связей $O-H \cdots N(4)$, реализуемых с участием тетразольного цикла соседней молекулы [14].

Проследить за изменениями, которые претерпевает OH -группа при координации 1-(2-гидроксиэтил)тетразола металлами не представляется возможным, так как она маскируется поглощениями связи $O-N$ метилового спирта, входящего в состав комплекса. Однако в длинноволновой области спектра комплекса $CuPb(L^2)Cl_4 \cdot MeOH$ регистрируются полосы поглощения средней интенсивности при 247 и 253 см^{-1} , предположительно отнесенные к $\nu(Pb-O)$, что может свидетельствовать о депротонировании лиганда.

Согласно рентгеноструктурному анализу [15], 5-(2-диметиламиноэтил)тетразол существует в виде димера за счет образования водородных связей между протонированным атомом азота аминогруппы заместителя и $N(4)$ атомом гетероцикла, поэтому в ИК-спектрах свободного HL^3 отсутствует поглощение NH -связи тетразольного кольца в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах некоординированного HL^3 в области $3224-3463 \text{ см}^{-1}$ отмечена мультиплетность полос слабой и средней интенсивности, обусловленная, по-видимому, колебаниями водородных связей. В спектрах изученного комплекса в этой области ($3200-3650 \text{ см}^{-1}$) фиксируется очень широкая полоса поглощения, что затрудняет идентификацию полос поглощения. Валентные колебания $\nu(CH)_{alk}$ и $\nu(N-CH_3)_{alk}$ (табл. 2) в спектре HL^3 фиксируются в виде хорошо разрешимых полос поглощения, отнесение которых затруднительно вследствие наложения их друг на друга. В спектре $CuCo(L^3)_2Cl_3$ комплекса $\nu(CH)_{alk}$ при 3039 ос(ш) и $\nu(N-CH_3)_{alk}$ при $2742 \text{ с(ш) см}^{-1}$ проявляются в виде индивидуальных, но широких и очень интенсивных полос поглощения. Смещение в низкочастотную область до 25 см^{-1} полосы валентных колебаний связи $(C-N)$ заместителя ($1400-1250 \text{ см}^{-1}$) в спектре HL^3 при его координации свидетельствуют об образовании координационной связи одного из металлов с атомом азота заместителя.

Таблица 2

Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах биметаллических комплексов, см^{-1}

HL ²	CuPb(L ²)Cl ₄ · MeOH	Отнесение	HL ³	CuCo(L ³) ₂ Cl ₃	Отнесение
3450 с (ш)	3517 с	ν(OH)	3021 ос 2969 ос 2906 с 2794 осл		Водородные связи + + ν(CH) _{alk} ν(N—CH ₃) _{alk}
3141 ос	3125 ср	ν(CH) _r		3039 ос (ш) 2742 с (ш)	ν(CH) _{alk} + ν(N—CH ₃) _{alk}
2954 ос	2947 ср	ν(CH) _{alk}			
2888 с	2894 ср				
1718 ср	1702 пл	ν(C=N)	1626 сл	1624 с	ν(C=N)
1646 с	1673 ос		1587 сл	1557 ср	
	1619 с		1503 ос		
1488 ос	1476 ср	ν(N=N) ν(C—N)	1475 ос	1472 ос	ν(N=N) ν(C—N)
1437 с	1447 ос		1434 с	1415 с	
1360 с	1383 ср		1409 ос	1374 пл	ν(C—N) _{alk}
1286 с	1291 ср	δ(OH)	1320 ос	1294 ср	
1182 с 1108 ср	1179 сл 1071 пл	ν(C=N) ν(N—N)	1234 с 1187 с 1174 ос	1252 ср 1190 пл 1170 ос	ν(N—N)
1081 с	1043 ос	ν, δ ring	1051 ос	1057 ср	ν, δ ring
970 с	972 ср		963 ос	966 ср	
872 с	872 сл	τ ring	858 ос	860 ср	
	839 осл		797 с	789 сл	δ(CH) _{alk}
754 пл	724 осл	δ(CH) _r	771 ос	766 ср	
676 с	678 осл	χ ring	659 осл	673 осл	χ ring
661 с	649 осл		604 сл		
507 с	592 ср	χ(OH)	475 ос	450 ср	

Примечание. Обозначения: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая, ш — широкая, пл — плечо, ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, τ — торсионные, r , или *ring*, — тетразольный цикл, *alk* — алкильный заместитель.

Следует также отметить, что в низкочастотной области спектров ($400\text{—}50 \text{ см}^{-1}$) гетерометаллических комплексов изученных производных тетразола появляются полосы поглощения, характерные для колебаний концевых ($280\text{—}290 \text{ см}^{-1}$) и мостиковых связей ($220\text{—}250 \text{ см}^{-1}$) металл — галоген.

Согласно данным комплексного термического анализа, термолиз КС $\text{CuPb}(\text{L}^2)\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$ начинается с его плавления при 170°C , так как на кривой ТГ не отмечено потери веса исследуемого образца. При 195°C наблюдается сильный экзоэффект, который соответствует термодеструкции тетразольного цикла. При дальнейшем повышении температуры до 600°C происходит плавная потеря веса до 18 %, что соответствует разложению органической составляющей комплекса и удалению ее из зоны нагревания. Эндоэффект на кривой ДТА с минимумом при 478°C , не сопровождающийся потерей веса, обусловлен, очевидно, плавлением неорганического остатка комплекса. Термодеструкция комплекса $\text{CuCo}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_3$ протекает в экзотермическом режиме в две стадии: первая — с максимумом при 198°C — разложение тетразольного цикла, вторая — с максимумом при 280°C — соответствует дальнейшему разложению первичных продуктов термолиза и удалению их из зоны нагревания током азота. Общая потеря веса исследуемого образца составляет 60 %.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза монометаллических координационных соединений меди(II) с производными тетразола из нульвалентной меди.

2. Проведение синтеза в одну стадию с формированием координационной сферы металла в момент образования комплекса обеспечило возможность получения гетеробиметаллических комплексов замещенных тетразолов, не образующихся в условиях традиционного синтеза. Впервые синтезированы и охарактеризованы поликристаллические биметаллические комплексные соединения $\text{CuPb}[1-(2\text{-гидроксипропил})\text{тетразол}]\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$ и $\text{CuCo}[5-(2\text{-диметиламиноэтил})\text{тетразол}]_2\text{Cl}_3$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X07К-034).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин В. Ю., Кукушкин В. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., 1990. 264 с.
2. Скопенко В. В., Гарновский А. Д., Козозей В. Н. и др. Прямой синтез координационных соединений. Киев, 1997. 176 с.
3. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 6. С. 569—603.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 542 с.
5. Григорьев Ю. В., Маруда И. И., Гапоник П. Н. // Весці АН Беларусі. 1997. № 4. С. 80—84.
6. Гапоник П. Н., Каравай В. П. // Химия гетероцикл. соед. 1985. № 10. С. 1422—1424.
7. Nelson J. H., Tavach N. E., Henry R. A. et al. // Magn. Reson. Chem. 1986. Vol. 24. P. 984—994.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 2 т. М., 1970. Т. 2. С. 324—325; 338—346.
9. Дегтярик М. М., Богатиков А. Н., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 147—153.

10. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 1996. Т. 41, № 4. С. 587—592.
11. Goodwin J. C., Sessoli R., Gatteschi D. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 1835—1840.
12. Скопенко В. В., Кокозей В. Н., Васильева О. Ю. и др. // Теор. и эксперим. химия. 2003. Т. 39, № 5. С. 265—274.
13. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
14. Lyakhov A. S., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S. et al. // Acta Cryst. 2007. Vol. E63. P. 1573—1574.
15. Чертанова Л. Ф., Стручков Ю. Т., Сопин В. Ф. и др. // Журн. структ. химии. 1988. Вып. 29, № 4. С. 188—190.

УДК 541.49+547.796.1

А. П. МОСАЛКОВА, А. Н. БОГАТИКОВ,
М. М. ДЕГТЯРИК, П. Н. ГАПОНИК

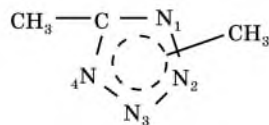
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II), КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С 1(2),5-ДИМЕТИЛ- И 1(2)-МЕТИЛ-5-АМИНОТЕТРАЗОЛАМИ

Интерес к синтезу и изучению структуры комплексных соединений (КС) дизамещенных тетразолов (ДЗТ) с переходными металлами обусловлен прежде всего их необычными физико-химическими свойствами. Большой практический интерес комплексы производных тетразола представляют для создания экологически чистых («зеленых») энергетических материалов, а также материалов молекулярной электроники, что связано с явлениями ферромагнитного упорядочения спинов электронов, термо- и светоиндуцированными спиновыми переходами в таких соединениях [1]. Несмотря на это, дизамещенные тетразолы как лиганды остаются до сих пор малоизученным типом соединений. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что многие полезные свойства КС существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой дизамещенных тетразолов и генезисом комплексов. Это выдвигает на первый план поиск условий синтеза комплексных соединений воспроизводимого состава и свойств. Поэтому целью настоящей работы является разработка методов синтеза комплексных соединений Cu(II), Co(II) и Ni(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-аминотетразолами, а также изучение их состава, свойств и строения.

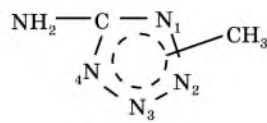
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза КС применяли соли: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч», которые дополнительно перекристаллизовывали из водно-этанольных растворов. Растворители очищали по методи-

кам [2]. 1(2),5-Диметилтетразолы (1(2),5-ДМТ) и 1(2)-метил-5-аминотетразолы (1(2)-МАТ) получали по методикам [3] и [4] соответственно. Изученные лиганды имеют следующие структурные формулы:



ДМТ



МАТ

Содержание металла в комплексах определяли спектрофотометрически на однолучевом фотометре Spekol 21; галогенид-ионов — методом обратного титрования по Фольгарду [5]. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 производства фирмы «Nicolet». Длинноволновые спектры (область $400\text{—}50\text{ см}^{-1}$) регистрировали на приборе Vertex 70 фирмы «Bruker Optik GmbH». Комплексный термический анализ проводили на термическом анализаторе STA 449 производства фирмы «NETZSCH» в атмосфере азота. Рентгеновские дифракционные данные поликристаллических комплексов регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кристаллическая структура комплексов установлена прямыми методами с использованием программы EXPO [6].

Синтез комплексных соединений хлорида меди(II). К 0,001 моль 1(2),5-ДМТ или 1-МАТ (0,002 моль в случае 2-МАТ), растворенного в $10\text{—}15\text{ см}^3$ смеси метилового спирта и диэтилового эфира (1 : 3), добавляли раствор 0,001 моль хлорида меди(II) в 10 см^3 смеси этих же растворителей. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре $10\text{—}20$ мин. Образовавшиеся кристаллические осадки отделяли фильтрованием, дважды промывали диэтиловым эфиром (5 см^3) и сушили на воздухе.

Синтез комплексных соединений бромиды меди(II). В $10\text{—}15\text{ см}^3$ смеси метилового спирта и гексана (1 : 3) растворяли 0,001 моль 1(2),5-ДМТ и при перемешивании добавляли 0,001 моль бромиды меди(II). Такое же количество бромиды меди(II) добавляли к 10 см^3 смеси этих же растворителей, содержащей 0,001 моль или 0,003 моль 1-МАТ (0,002 моль в случае 2-МАТ). Реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение $15\text{—}20$ мин. Осадки отделяли фильтрованием, дважды промывали диэтиловым эфиром (5 см^3) и сушили на воздухе.

Синтез комплексных соединений хлоридов кобальта(II) и никеля(II). 0,001 моль хлорида кобальта(II) или никеля(II) растворяли в 10 см^3 смеси метилового спирта и триэтилортоформиата (1 : 1). Полученный раствор добавляли к раствору 0,001 моль 1(2),5-ДМТ или 1-МАТ в 10 см^3 смеси этих же растворителей. Реакционную смесь перемешивали $35\text{—}40$ мин без нагревания. Образовавшиеся комплексы отделяли фильтрованием, дважды промывали диэтиловым эфиром (5 см^3) и сушили на воздухе.

Выход и данные элементного анализа синтезированных комплексных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав комплексных соединений Cu(II), Co(II) и Ni(II)
с 1(2),5-дизамещенными тетразолами

Комплекс	Выход, %	Цвет	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				M*	X*	M*	X*
Cu(1,5-ДМТ)Cl ₂	99	зеленый	280	27,0	29,6	27,3	30,5
Cu(1,5-ДМТ)Br ₂	75	коричневый	210	19,9	49,2	19,8	49,8
Cu(1-МАТ)Cl ₂	77	салатовый	200	26,9	30,5	27,2	30,4
Cu(1-МАТ)Br ₂	83	коричневый	240	19,5	48,5	19,7	49,6
Cu(1-МАТ) ₃ Br ₂	85	зеленый	210	12,0	30,5	12,2	30,7
Ni(1,5-ДМТ)Cl ₂	97	салатовый	350	25,0	30,9	25,7	31,1
Ni(1-МАТ)Cl ₂	80	голубой	240	25,0	29,5	25,6	31,0
Co(1,5-ДМТ)Cl ₂	84	сиреневый	300	25,7	30,6	25,8	31,1
Co(1-МАТ)Cl ₂	76	голубой	250	25,2	29,9	25,7	31,0
Cu(2,5-ДМТ)Cl ₂	79	зеленый	210	27,4	29,4	27,3	30,5
Cu(2,5-ДМТ)Br ₂	67	коричневый	155	19,3	49,0	19,8	49,8
Cu(2-МАТ) ₂ Cl ₂	80	синий	200	19,4	21,6	19,1	21,4
Cu(2-МАТ) ₃ Br ₂	81	зеленый	195	15,4	38,1	15,1	38,0
Ni(2,5-ДМТ)Cl ₂	58	желто-зеленый	280	25,1	30,8	25,7	31,1
Co(2,5-ДМТ)Cl ₂	50	фиолетовый	230	25,7	30,5	25,8	31,1

*Согласно приведенным формулам: М — Cu(II), Co(II) или Ni(II); X — Cl или Br.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексные соединения синтезированы путем непосредственного взаимодействия исходной соли и лиганда при комнатной температуре в смеси органических растворителей, выбранных с учетом растворимости исходных компонентов и целевого продукта. В связи с невысокой основностью 1,5-ДЗТ [7] для синтеза комплексов меди(II) воспроизводимого состава с достаточно высоким выходом наиболее пригодны неводные органические растворители с низкой координирующей способностью. Ввиду того, что 2-замещенные тетразолы являются более слабыми основаниями, чем их 1-изомеры, они более чувствительны к условиям проведения реакций комплексообразования (чистота растворителей, присутствие воды, температура и т. д.). Поэтому для получения комплексов 2-изомеров с высоким выходом (см. табл. 1) требуются более высокие концентрации исходных компонентов или нагревание реакционной смеси с последующим ее концентрированием.

Следует также отметить, что при синтезе комплексов хлорида никеля(II) и кобальта(II) эффективным является использование в качестве одного из растворителей триэтилортоформиата как водоотнимающего средства.

В результате серии опытов было установлено, что независимо от соотношения хлорида двухвалентного металла и лиганда (ДМТ или МАТ) образуются комплексы состава 1 : 1. В случае бромида меди(II) и 1-МАТ состав комплексов зависит от соотношения исходных компонентов. Варьируя соотношение медь : лиганд, можно получить комплексы состава 1 : 1 и 1 : 3. В то же время хлорид и бромид меди(II) независимо от соотношения исходных реагентов с 2-МАТ образуют комплексы состава CuL_2X_2 , что является необычным для дизамещенных тетразолов (табл. 1).

Исследования поведения КС при нагревании в атмосфере азота показали, что термоллиз полученных комплексов 1,5-дизамещенных тетразолов проходит в одну стадию в экзотермическом режиме при достаточно высоких температурах, что связано с расщеплением энергоемкого тетразольного цикла (рис. 1, кривая 1).

Термоллиз комплексов 2,5-изомеров (рис. 1, кривая 2) протекает в эндотермическом режиме и при более низких температурах, что обусловлено диссоциацией КС и удалением лиганда из зоны нагревания без его разложения, как и в случае комплексов 2-монозамещенных тетразолов [8]. Необходимо отметить, что термоустойчивость изученных комплексов ДЗТ зависит от их состава, природы заместителей в тетразольном цикле, а также природы аниона и металла.

Анализ ИК-спектров ДЗТ и их комплексов с привлечением данных метода порошковой дифрактометрии позволил получить информацию о координации тетразольных лигандов и установить некоторые особенности строения синтезированных комплексных соединений.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах комплексов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 1(2),5-диметилтетразолами каждая из полос, характеризующая валентные колебания связей С—Н алкильных заместите-

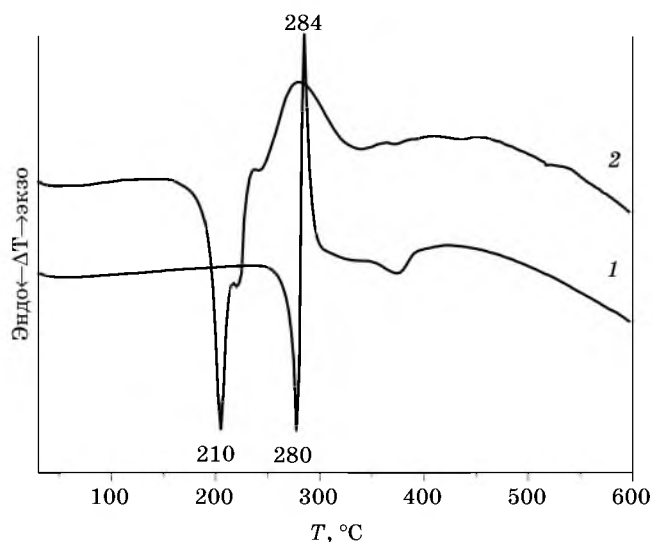


Рис. 1. Кривые ДТА:
1 — $\text{Cu}(1,5\text{-ДМТ})\text{Cl}_2$, 2 — $\text{Cu}(2,5\text{-ДМТ})\text{Cl}_2$

лей — $\nu(\text{CH})_{alk}$, расщепляется на два компонента (табл. 2). В ИК-спектрах аминотетразолов частота $\nu(\text{NH}_2)$ фиксируется в виде широкой и интенсивной полосы поглощения при $3160\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, что обусловлено образованием ассоциатов за счет взаимодействия атомов водорода группы NH_2 с наиболее электроотрицательными атомами азота N(4) и N(3) гетероциклов соседних молекул, как было недавно показано для 5-амино-1-винилтетразола [9]. При координации 1-МАТ атомом металла происходит расщепление указанной полосы на несколько компонент. Подобные изменения в ИК-спектрах комплексов 1(2),5-ДМТ и 1-МАТ можно объяснить бидентатно-мостиковым способом координации тетразольного лиганда с участием атомов азота N(3) и N(4) цикла, что согласуется с данными метода порошковой дифрактометрии для комплекса $\text{Cu}(1,5\text{-ДМТ})\text{Cl}_2$ [10] (рис. 2, схема I).

Таблица 2

**Максимумы полос поглощения валентных колебаний заместителей
в ИК-спектрах 1(2),5-дизамещенных тетразолов и их комплексов, см^{-1}**

1,5-ДМТ	CuLCl_2	CuLBr_2	NiLCl_2	CoLCl_2	
3021 ср 2959 с	3037 с 3027 с 2960 ср 2935 ср	3016 с 2954 сл 2924 ср 2851 осл	3053 сл 3023 с 2962 ср 2939 осл	3044 ср 3025 с 2962 ср 2938 ср	
2,5-ДМТ	CuLCl_2	CuLBr_2	NiLCl_2	CoLCl_2	
3035 осл 2959 ср	3049 с 3017 ср 2959 ос 2919 ср	3037 ср 3012 осл 2949 ср 2913 сл	3369 ос(ш) 2981 ср 2946 ср 2848 ср	3049 сл 2946 ср 2915 ср 2848 ср	
1-МАТ	CuLCl_2	CuLBr_2	CuL_3Br_2	NiLCl_2	CoLCl_2
3254 ос(ш)	3409 ос 3327 ос 3288 ос 3213 с	3399 ос 3318 ос 3280 ос 3207 с	3400 ос 3293 ос 3247 ос	3402 ос 3292 ос 3234 ос	3400 с 3366 сл 3306 сл 3247 ср
2-МАТ	CuL_2Cl_2	CuL_2Br_2			
3215 ос(ш)	3338 с 3267 с	3328 с 3262 с			

Примечание. Обозначения: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая, ш — широкая.

Следует отметить, что в спектрах комплексов меди(II) с 2-МАТ состава 1 : 2 полоса поглощения $\nu(\text{NH}_2)$ по сравнению со спектром некоординированного лиганда расщепляется на две компоненты, в то время как полоса, относящаяся к валентным колебаниям $\nu(\text{CH})_{alk}$, проявляется в виде синглета. По-видимому, в этих комплексах 2-МАТ выступает как монодентатный лиганд (рис. 1, схема II), как и в комплексах 2-монозамещенных тетразолов состава CuLCl_2 , где L = 2-гексил- и 2-трет-бутилтетразол [11].

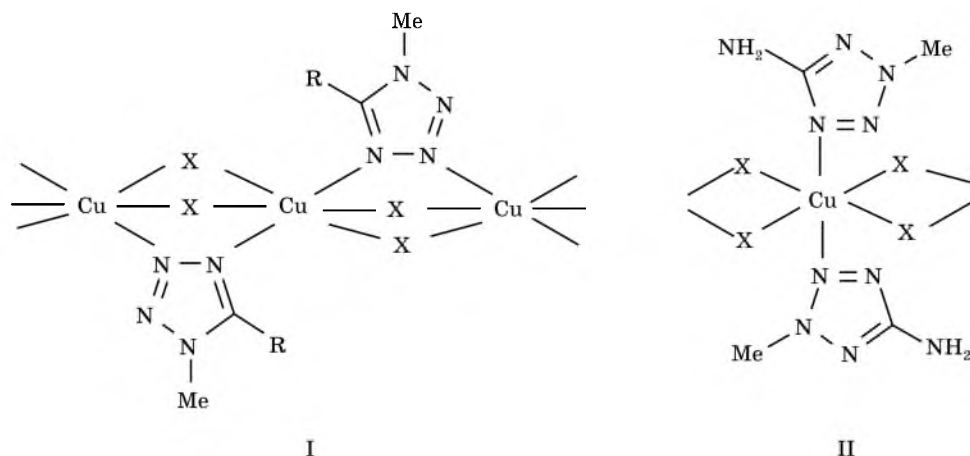


Рис. 2. Способы координации дизамещенных тетразолов:
I — бидентатно-мостиковая координация; II — монодентатная координация
(R — CH₃ или NH₂; X — Cl или Br)

Область проявления валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{N}=\text{N})$ в ИК-спектрах свободных и координированных дизамещенных тетразолов находится в интервале 1400—1590 см⁻¹ для 1,5-замещенных тетразолов и 1360—1560 см⁻¹ в спектрах 2,5-изомеров [12]. При комплексообразовании полосы поглощения основных частот валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{N}=\text{N})$ для изученных 1,5-дизамещенных тетразолов смещаются в область высоких частот до 30 см⁻¹ [13]. В ИК-спектрах комплексов 2,5-ДЗТ происходит смещение полос поглощения валентных колебаний связей C=N и N=N, как правило, в высокочастотную область. Подобное смещение этих полос поглощения может служить подтверждением, что в образовании координационной связи участвуют атомы азота гетероцикла.

Полосы поглощения в ИК-спектрах 1(2),5-ДЗТ и их комплексов в области 1300—1200 см⁻¹ определяются, в основном, валентными колебаниями N—N связей тетразольного цикла. Как правило, в спектрах 2,5-дизамещенных тетразолов $\nu(\text{N}=\text{N})$ проявляется в виде полос очень сильной интенсивности, которые в спектрах КС изменяются только по частоте, сохраняя характеристичность по форме. В спектрах исследованных 1,5-замещенных тетразолов область $\nu(\text{N}=\text{N})$ представлена набором полос поглощения слабой или очень слабой интенсивности, мультиплетность которых изменяется при координации [12]. Указанные особенности ИК-спектров позволяют идентифицировать положение заместителя в цикле при атоме N(1) или N(2) как в свободных дизамещенных тетразолах, так и в их комплексах.

В длинноволновой области ИК-спектров КС меди(II) с 1- и 2-ДМТ, а также 1-МАТ появляются полосы поглощения при 223—252 см⁻¹, как правило, очень сильной или сильной интенсивности, отсутствующие в спектрах исходных лигандов, которые можно идентифицировать как полосы поглощения валентных колебаний металл — анион. Согласно данным работ

[13—15], эти полосы относятся к $\nu(\text{Cu}—\text{Cl}_{\text{мост}})$. В то же время в спектрах $\text{Cu}(\text{2-MAT})_2\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, полосы поглощения $\nu(\text{Cu}—\text{Cl})$ регистрируются в более низкочастотной области ($170—180\text{ см}^{-1}$), что обусловлено, вероятно, колебаниями концевых атомов хлора и брома.

ВЫВОДЫ

Синтезировано более десяти комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 1(2),5-ДМТ и 1(2),5-МАТ и физико-химическими методами определен их состав. Методом дифференциального термического анализа установлено, что термодеструкция полученных комплексных соединений 1,5-дизамещенных тетразолов проходит в одну стадию и в экзотермическом режиме, а термолитиз комплексов 2,5-дизамещенных тетразолов — также в одну стадию, но в эндотермическом режиме. Анализ ИК-спектров дизамещенных тетразолов и их комплексов с привлечением данных метода порошковой дифрактометрии показал, что для этих лигандов характерен как бидентатно-мостиковый, так и монодентатный способ координации тетразольного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник, П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 6. С. 569—603.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 542 с.
3. А. с. 742431 СССР, МКИ² C07D 257/04. Способ получения 1- и 2-аллилтетразолов / Гапоник П. Н., Звонок А. М., Верещагин А. Л., Чернавина Н. И. — № 2675214/23-04; Заявл. 18.10.78; Оpubл. 25.06.80. Бюл. № 23. 2 с.
4. Spear R. J. // Aust. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 2453—2468.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 2 т. М., 1970. Т. 2. С. 324—325; 338—346.
6. Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 339—340.
7. Дегтярик М. М., Богатииков А. Н., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 147—153.
8. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Свиридов В. В. // Доклады АН БССР. 1982. Т. 26, № 8. С. 716—718.
9. Lyakhov A. S., Matulis Vad. E., Gaponik P. N. et al. // J. Mol. Struct. 2008. Vol. 876. P. 260—267.
10. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Gaponik P. N. et al. // Acta. Cryst. 2006. Vol. C62. P. m607—m609.
11. Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 9—15.
12. Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 169—175.
13. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naymenko V. N. et al. // Spectrochimica Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
14. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. Вып. 6. С. 1473—1478.
15. Беззубец Э. А., Дьяченко Е. К., Фадеева И. И. и др. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 53. Вып. 3. С. 612—619.

УДК 541.49+547.796.1+541.139

А. Н. БОГАТИКОВ, П. Н. ГАПОНИК,
Л. Г. ЛАВРЕНОВА

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II), Ni(II), Co(II) С 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛАМИ

Одной из интенсивно развивающихся в последние два десятилетия областей химии является дизайн молекулярных ферромагнетиков из чисто органических соединений, а также имеющих наряду с органическими фрагментами и атомы металлов [1—4]. Наибольшее внимание исследователей в последнее время привлекают ферромагнетики на основе металлоорганических молекул и полимеров, а также разнообразных координационных соединений (КС) переходных металлов [4]. Бурным толчком к развитию этих исследований явился синтез в 1991 г. [2] металлсодержащего органического материала с температурой Кюри выше комнатной (350 К) — комплекса ванадия и тетрацианоэтилена эмпирической формулы $[V(TCNE)_x] \cdot yCH_2Cl_2$, оказавшегося, однако, весьма чувствительным к влаге и воздуху, что не позволило получить данные о его структуре.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, создание теоретических основ молекулярного магнетизма, поиск путей получения ферромагнетиков и новых магнитоупорядоченных соединений происходят, как правило, эмпирическим путем. Задача установления адекватных корреляций между структурой и магнитными свойствами является трудоемкой в связи с тем, что характер обменных взаимодействий, определяющих магнитные свойства вещества, зависит от геометрического и электронного строения молекул [5].

По разным причинам, к которым можно отнести трудности определения молекулярной и кристаллической структуры, к настоящему времени имеется ограниченное количество данных об эволюции магнитных свойств в рядах однотипных соединений. Такие исследования необходимы не только для установления закономерностей «структура — свойство», но и для обоснования подходов к целенаправленному синтезу ферромагнитных соединений.

Ранее нами были получены комплексные соединения (КС) хлорида меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами состава $Cu(1-R\text{-тетразол})_2Cl_2$ (R — этил, винил, аллил), и показано, что они ферромагнитно упорядочиваются при $T < 10$ К [6—8]. Эти комплексные соединения явились первыми представителями низкотемпературных ферромагнетиков на основе галогенидов меди (II).

Цель данной работы — выявление общих закономерностей изменения магнитных свойств в ряду комплексных соединений хлоридов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с 1-монозамещенными тетразолами. Для достижения этой цели возникла необходимость синтезировать в одинаковых условиях серию комплексных соединений с галогенидами Cu(II) и изоструктурных комплексов хлоридов Co(II) и Ni(II).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез проводили взаимодействием галогенидов металлов с 1-замещенными тетразолами при комнатной температуре (мольное соотношение исходных компонентов 1 : 2) в этиловом спирте. Идентификацию выделенных КС осуществляли как описано ранее [9, 10]. Состав исследованных комплексов приведен в табл. 1. Магнитные измерения поликристаллических образцов КС проведены в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск) на магнетометре MPMS-5S Quantum Design SQUID при температуре 2—300 К в магнитных полях до 40 кЭ.

Таблица 1

Состав комплексных соединений галогенидов меди(II), никеля(II)
и кобальта(II) с 1-замещенными тетразолами

1-замещенный тетразол (аббревиатура)	Состав комплексов
1-этилтетразол (ЭТ)	$\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Br}_2$
1-пропилтетразол (ПТ)	$\text{Cu}(\text{ПТ})_2\text{Cl}_2$
1-гексилтетразол (ГТ)	$\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Br}_2$
1-аллилтетразол (АлТ)	$\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Br}_2$; $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$
1-винилтетразол (ВТ)	$\text{Cu}(\text{ВТ})_2\text{Cl}_2$
1-(2-азидоэтил)тетразол (АЭТ)	$\text{Cu}(\text{АЭТ})_2\text{Cl}_2$
1-бензилтетразол (БнТ)	$\text{Cu}(\text{БнТ})_2\text{Cl}_2$

Молярную магнитную восприимчивость χ_M и намагниченность σ рассчитывали с использованием вкладов атомного диамагнетизма и температурно независимого парамагнетизма иона $\text{Cu}(\text{II})$ [5]; значения эффективных магнитных моментов — по формуле $\mu_{\text{эф}} = (8\chi_M T)^{1/2}$ [2, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что значения магнитных моментов ряда КС $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с производными тетразола, полученные ранее [6, 7, 10], обычны для высокоспиновых состояний конфигураций d^7 , d^8 и конфигурации d^9 соответственно в октаэдрическом поле лигандов [11] и могут быть использованы для подтверждения строения этих соединений. В настоящей работе установлено, что значения магнитных моментов синтезированных нами КС хлоридов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с 1-аллилтетразолом уже при комнатной температуре ниже обычных, что связано с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ионами комплексообразователя, наличие которых подтверждается значительным понижением $\mu_{\text{эф}}$ в интервале температур 300—78 К. Так, значения $\mu_{\text{эф}}$ КС $\text{Co}(\text{1-аллилтетразол})_2\text{Cl}_2$ при 300 К и 78 К равны соответственно 4,24 и 4,00 магнетонов Бора (μ_B). В то же время у всех синтезированных КС галогенидов меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами при понижении температуры до 78 К $\mu_{\text{эф}}$ заметно увеличивается. Этот факт является необычным, потому что, согласно литературным данным [11], значения $\mu_{\text{эф}}$ октаэдрических КС меди(II), находя-

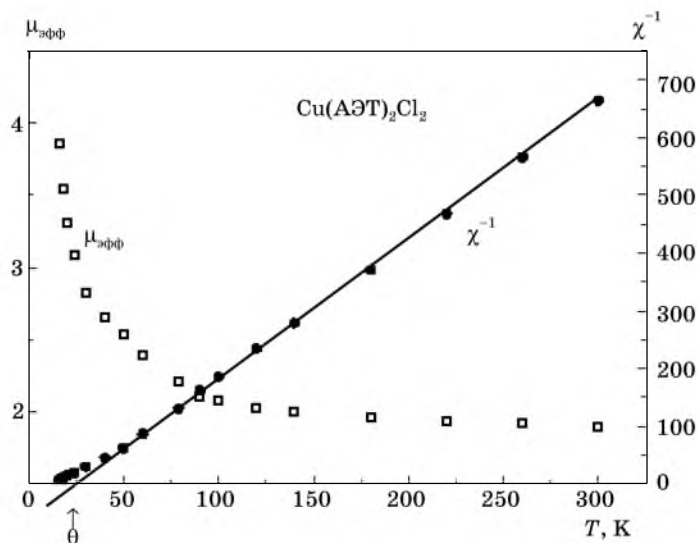


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры для комплекса $\text{Cu}(\text{АЭТ})_2\text{Cl}_2$

щиеся в интервале $1,9 - 2,0 \mu_B$, не зависят от температуры. Это и побудило нас к изучению зависимости магнитной восприимчивости (соответственно $\mu_{\text{эф}}$) всех полученных КС в широком интервале температур (2—300 К).

Зависимости обратной восприимчивости и эффективного магнитного момента от температуры для хлорида меди с 1-(2-азидоэтил)тетразолом приведены на рис. 1.

Отметим, что эти зависимости характерны для всей серии комплексов галогенидов меди(II). Для всех комплексов в области температур 300—50 К имеется прямолинейный участок кривой χ^{-1} , что позволяет легко (по положению точки пересечения с осью температур) определить асимптотическую температуру Кюри.

Магнитная восприимчивость всех КС типа CuL_2Cl_2 при $T > 15-20$ К подчиняется закону Кюри-Вейса с параметрами, представленными в табл. 2,

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} + N\alpha,$$

где $N\alpha$ — температурно независимый парамагнетизм иона Cu(II), равный $60,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Значения C находятся в пределах $0,401 - 0,419 \text{ см}^3 \cdot \text{град}/\text{моль}$.

Положительные значения постоянной Вейса (θ) указывают на ферромагнитное упорядочение в КС [2, 5]. В рамках приближения молекулярного поля [12] можно оценить величины обменной энергии J между парамагнитными центрами. Из соотношения:

Таблица 2

Магнитные параметры комплексов $\text{Cu}(\text{1-R-тетразол})_2\text{Cl}_2$

R	$C, \text{см}^3 \cdot \text{град}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	$T_c, \text{К}$	$\sigma \pm 10, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$
Этил	0,401	16,8	5,7	5615
Пропил	0,401	11,7	3,8	5754
Гексил	0,403	16,5	5,5	5877
Винил	0,419	18,4	6,3	5327
Аллил	0,415	17,2	5,9	5589
Азидоэтил	0,410	18,2	6,2	5529
Бензил	0,417	17,5	5,9	5612

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3K},$$

где J — обменный интеграл, z — число ближайших соседей парамагнитных центров.

При температурах ниже 10—15 К наблюдается зависимость магнитной восприимчивости этих соединений от напряженности магнитного поля H , характерная для ферромагнитного упорядочения. Для ферромагнетиков зависимость $\sigma(H)$ сильно отклоняется от прямой пропорциональности, характерной для парамагнетиков, а насыщение намагниченности наступает в относительно слабых магнитных полях $H_s = 5\text{—}10 \text{ кЭ}$ [5]. На рис. 2 представлены изотермы намагниченности σ_M как функции магнитного поля H для

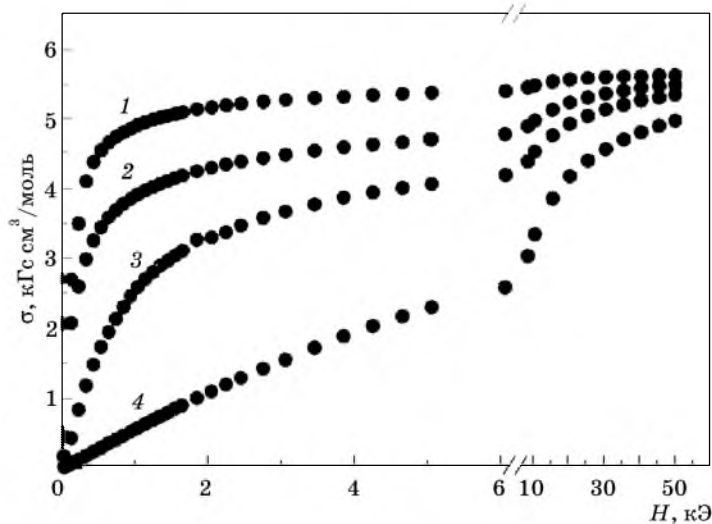


Рис. 2. Изотермы намагниченности σ_M для $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$
при температурах:
1 — 2 К; 2 — 5 К; 3 — 7 К; 4 — 10 К

КС $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$. Максимальное значение намагниченности при 5,7 К для $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$ составляет $5615 \text{ Гс} \cdot \text{см}^{-1}/\text{моль}$, что близко к значению намагниченности насыщения $\sigma_0 = N_A g S \mu_B = 5585 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, рассчитанному для ферромагнитной системы, состоящей из молекул со спином $S = 1/2$ и $g = 2,0$. Данные намагниченности для других комплексов приведены в табл. 2.

В случае $\text{Cu}(\text{ВТ})_2\text{Cl}_2$ в интервале магнитных полей вплоть до 8,5 кЭ не наблюдается насыщение намагниченности. Поэтому для определения спонтанной намагниченности использовано приближенное выражение [13]:

$$\sigma_M = \sigma_S \left(1 - \frac{A}{H} \right),$$

где σ_S — спонтанная намагниченность, A — константа. Намагниченность насыщения оценена из экстраполяции σ_S для $T = 0 \text{ К}$ по закону Блоха [13]. Полученное значение составляет $5327 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что несколько ниже теоретического значения и полученного для других КС. Из зависимости $\sigma(T)$ в области низких полей оценены также температуры Кюри, которые находятся для измеренных соединений в интервале 3,8—6,3 К (табл. 2).

Подобное поведение характерно и для комплексов бромиды меди(II): $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Br}_2$ и $\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Br}_2$, значения T_C для которых находятся в интервале 8,5 — 8,9 К. Эти значения несколько выше, чем для хлоридных комплексов, и хорошо соответствуют полученным недавно T_C для КС $\text{Cu}[1-(2\text{-хлорэтил})\text{тетразол}]_2\text{Hal}_2$: для хлоридного комплекса $T_C = 4,75 \text{ К}$, а для бромидного $T_C = 8,01 \text{ К}$ [14]. Более высокие значения констант Кюри для бромидных комплексов подтверждены позже этими же авторами на примере $\text{Cu}[1-(2\text{-метоксиэтил})\text{тетразол}]_2\text{Br}_2$, для которого T_C равна 8,5 К [15].

Напротив, исследование магнитных свойств соединений $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ показало, что они имеют достаточно высокие температуры магнитного упорядочения по сравнению с комплексами меди и упорядочиваются антиферромагнитно при температурах 139 К и 102 К (табл. 3).

Таблица 3

Магнитные параметры комплексов $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$

КС	$C, \text{см}^3 \cdot \text{г}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	$T_N, \text{К}$	$\sigma_S (80 \text{ К})$
$\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$	1,46	—210	139	235
$\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$	4,36	—254	102,0	665

Структуры всех комплексов CuL_2Hal_2 , проявляющих ферромагнитное упорядочение, по данным рентгеноструктурного анализа, подобны между собой [14—18]. Они имеют полимерное слоистое строение, полиэдр меди(II) — квадратная бипирамида (узел CuN_2Hal_4), в которой экваториальные положения занимают два атома галогена и два атома азота двух молекул L, а аксиальные положения — два атома хлора соседних молекул КС; эти атомы Hal выступают в роли несимметричных мостиков, связывающих молекулы в слой, расположенные в плоскости YZ (рис. 3).

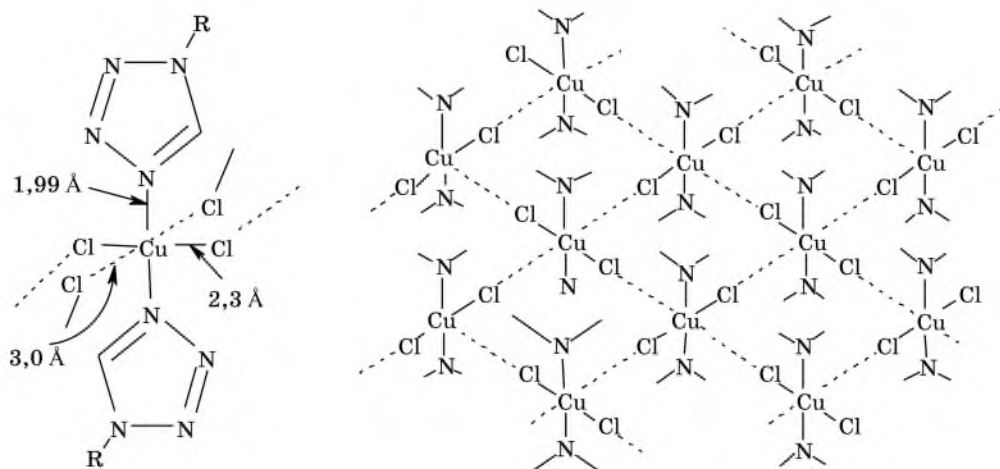


Рис. 3. Схема строения слоисто-полимерных комплексов на примере $\text{Cu}(\text{AlT})_2\text{Cl}_2$

С учетом рентгеноструктурных данных и ЭПР-спектроскопии (неспаренный электрон расположен на d_z^2 орбитали) [19], можно сделать заключение, что ферромагнетик этого типа представляет собой двухмерную слоистую структуру, косвенные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами в которой приводят к параллельной ориентации спинов за счет ортогональности взаимодействующих магнитных орбиталей ($d_z^2 \perp P_x \perp d_z^2$). Такой вывод хорошо согласуется с механизмами обмена в теории Андерсена и полуэмпирическими правилами Гудинафа-Канамори [5]. Для лучшего понимания механизма обменных взаимодействий важны данные намагниченности не только вещества в целом, а каждой подрешетки, которые нельзя измерить макроскопическими методами, например магнетометрами, поэтому необходимо проведение исследований с использованием методов рассеяния нейтронов. Аналогичное (ферромагнитное) упорядочение описано в литературе для ионных комплексов $(\text{RNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [20], имеющих слоистую структуру, подобную структуре $\text{KCuL}_2\text{Hal}_2$, изученных в данной работе. Этот тип соединений в настоящее время также широко изучается.

Таким образом, в одинаковых условиях синтезирована и исследована большая группа комплексных соединений 1-монозамещенных тетразолов с галогенидами меди (II), а также хлоридами никеля (II) и кобальта (II). Найдено, что соединения состава CuL_2Hal_2 , имеющие слоисто-полимерную структуру, являются низкотемпературными ферромагнетиками. Подобные КС хлоридов никеля (II) и кобальта (II) упорядочиваются антиферромагнитно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59, № 4. С. 529—550.
2. Miller J., Epstein A. // Angew. Chem. 1994. Bd. 106. P. 399—432.
3. Epstein A., Miller J. // Synthetic Metals. 1996. Vol. 80. P. 231—237.
4. Овчаренко В. Н., Сагдеев Р. З. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 5. С. 381—400.
5. Ракитин Ю. В., Калинин В. Е. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.

6. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатииков А. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 4, С. 587—592.
7. Лавренова Л. Г., Богатииков А. Н., Шелудякова Л. А. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 5. С. 1220—1225.
8. Лавренова Л. Г., Икорский В. Н., Ларионов С. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38, № 9. С. 1517—1518.
9. Дегтярик М. М., Богатииков А. Н., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск : БГУ, 2006. Вып. 3. С. 147—153.
10. Лавренова Л. Г., Богатииков А. Н., Икорский В. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 3. С. 423—426.
11. Нейдинг А. Б. // Итоги науки: Физическая химия. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. М., 1970. 270 с.
12. Спарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М. : Мир, 1968. 305 с.
13. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
14. Stassen A. F., Kooijman H., Spek A. L. et al. // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 6468—6473.
15. Stassen A. F., Grunert M., Mills A. M. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 3628—3633.
16. Гапоник П. Н. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / Под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185—214.
17. Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск : БГУ, 2005. Вып. 2. С. 9—15.
18. Богатииков А. Н., Дегтярик М. М., Ляхов А. С. и др. // Тез. докл. Чугаевского совещания. Кишинев, 2005. С. 298—299.
19. Глушенок Г. К., Богатииков А. Н., Дегтярик М. М. и др. // Тез. докл. Чугаевского совещания. Кишинев, 2005. С. 325.
20. Карлин Р. Магнетохимия. М. : Мир, 1989. 400 с.

УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ,
М. М. ДЕГТЯРИК, В. В. ЕФИМОВ

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА МЕДИ(II) С 1-ЭТИЛТЕТРАЗОЛОМ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Комплексы хлорида меди(II) с 1-замещенными тетразолами CuCl_2L_2 со слоистым характером кристаллической структуры при низких температурах проявляют ферромагнитное упорядочение, механизм которого до сих пор не изучен.

Для исследования магнитного упорядочения весьма привлекательным является использование дифракции нейтронов, что позволяет определить величину и ориентацию магнитного момента атомов с неспаренными электронами. Такие исследования требуют знания кристаллической структуры вещества. Настоящая работа является частью исследований ферромагнитного упорядочения в вышеуказанных комплексах и посвящена изучению методом нейтронной дифракции структуры комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом, $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$.

Ранее кристаллическая структура комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ была изучена в работе [1] при комнатной температуре. В нашей работе его структура изучена при температуре 2 К (то есть ниже температуры магнитного фазового перехода $T_C \approx 5$ К [2]), а также повторно исследована при комнатной температуре с использованием метода порошковой нейтронографии. Необходимость этих исследований обусловлена следующими обстоятельствами.

Нами было обнаружено, что нейтронограммы комплекса при температурах 2 и 290 К существенно различны. Это означает, что данные работы [1] не могут быть использованы для изучения низкотемпературного ферромагнитного упорядочения. Более того, анализ структурных данных [1] позволил нам предположить наличие пространственного разупорядочения в структуре комплекса при комнатной температуре, что, однако, в работе [1] не изучалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как нейтронографическое исследование требует замены в соединении атомов водорода на атомы дейтерия, для синтеза комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ использовали полностью дейтерированный лиганд.

Синтез дейтерированного 1-этилтетразола. К 70 см³ ацетона добавляли 0,124 моль тетразола, 0,124 моля K_2CO_3 , и реакционную смесь при перемешивании нагревали до кипения. К смеси при перемешивании по каплям в течение 0,5 ч добавляли 0,124 моля $\text{C}_2\text{D}_5\text{J}$. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 10 ч, охлаждали до комнатной температуры и фильтрованием удаляли неорганический твердый осадок. Жидкие фракции объединяли и растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 12,0 г (выход 94 %) смеси 1- и 2-дейтероэтил-5*H*-тетразола, из которой вакуумной дистилляцией удаляли 2-изомер. В результате получили 4,0 г 1-дейтероэтил-5*H*-тетразола в виде желтоватой подвижной жидкости ($n_D^{20} = 1,4600$).

Дейтерирование 5-положения тетразольного цикла осуществляли по следующей методике. В колбе объемом 100 см³ растворяли 4,5 г свежeproкаленного Na_2CO_3 в 15 см³ D_2O и добавляли 4,0 г 1-дейтероэтил-5*H*-тетразола. Смесь перемешивали в течение 20 ч. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (трижды по 15 см³), сушили свежeproкаленным MgSO_4 и затем отгоняли хлористый метилен. Получили 3,1 г 1-дейтероэтил-5*D*-тетразола ($n_D^{20} = 1,4594$). Степень дейтерирования соединения ~ 97 %.

Синтез комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$. 0,023 моля 1-дейтероэтил-5*D*-тетразола растворяли в 5 см³ метанола, содержащего 2 капли DCl , и при перемешивании добавляли по каплям раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0115 моль в 5 см³ метанола). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин. Комплекс $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ в виде мелкокристаллического осадка светло-зеленого цвета отделяли фильтрованием и промывали на фильтре смесью этанола и диэтилового эфира (15 см³, 1 : 2), а затем диэтиловым эфиром (10 см³). Комплекс переносили в стакан, добавляли 20 см³ охлажденной D_2O , интенсивно перемешивали в течение 3—5 мин, отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход продукта 72 %.

Чистоту полученного поликристаллического комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ контролировали с помощью рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр HZG 4A, CuK -излучение, Ni-фильтр).

Нейтронографическое исследование. Нейтронограммы поликристаллического комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ регистрировали в Берлинском центре нейтронного рассеяния (Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner Institute) на дифрактометре E9. Дифракционные данные получены при температурах 2 и 290 К для образца, запакowanego в цилиндрическую ванадиевую кювету радиусом 4 мм (геометрия съемки Дебая-Шерера). Длина волны использованного нейтронного излучения 1,79764 Å.

Уточнение структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа [3] с использованием программы FULLPROF [4]. Для аппроксимации профиля рефлексов использовали функцию Pseudo-Voigt, модифицированную для учета вертикальной расходимости нейтронного пучка [5–7]. Асимметрию профиля учитывали для углов 2θ до 25° . При уточнении структуры для 290 К в качестве начального приближения параметров элементарной ячейки, координат атомов и их тепловых параметров использовали данные работы [1]. При уточнении структуры для 2 К параметры элементарной ячейки определяли с помощью программы TREOR [8].

Полнопрофильное уточнение включало: атомные координаты и изотропные тепловые параметры атомов (координаты всех атомов дейтерия уточняли независимо); масштабный множитель; сдвиг $\Delta 2\theta$; параметры коррекции значений 2θ на факторы с косинусоидальной зависимостью от угла рассеяния; параметры элементарной ячейки; параметры формы, полуширины и асимметрии профилей; заселенность позиций разупорядоченной структуры (для 290 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронограммы комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при температурах 2 и 290 К существенно различны (рис. 1). С одной стороны, это и ожидалось, так как нейтронограмма для 2 К должна содержать дополнительные рефлексы, обусловленные рассеянием на спинах неспаренных электронов. Однако, как видно, отличие дифракционных картин не сводится только к этому, что указывает на различия в кристаллической структуре комплекса при 2 и 290 К.

Структура комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при температуре 290 К. Полнопрофильное уточнение структуры выполнено в предположении наличия пространственного разупорядочения этильной группы по двум позициям, А и В. Определение положения атомов этой группы не было проблематичным даже при использовании порошковых данных, так как группа включает пять атомов дейтерия с большими значениями фактора упругого рассеяния нейтронов. При начальной заселенности позиций 50 % уточненные значения составили 45(1) % и 55(1) % для А и В соответственно (рис. 2). В обеих позициях этильный фрагмент имеет *gauche*-конформацию. Основные характеристики полнопрофильного уточнения приведены в табл. 1.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтвердили предположение о разупорядочении этильной группы комплекса при комнатной температуре.

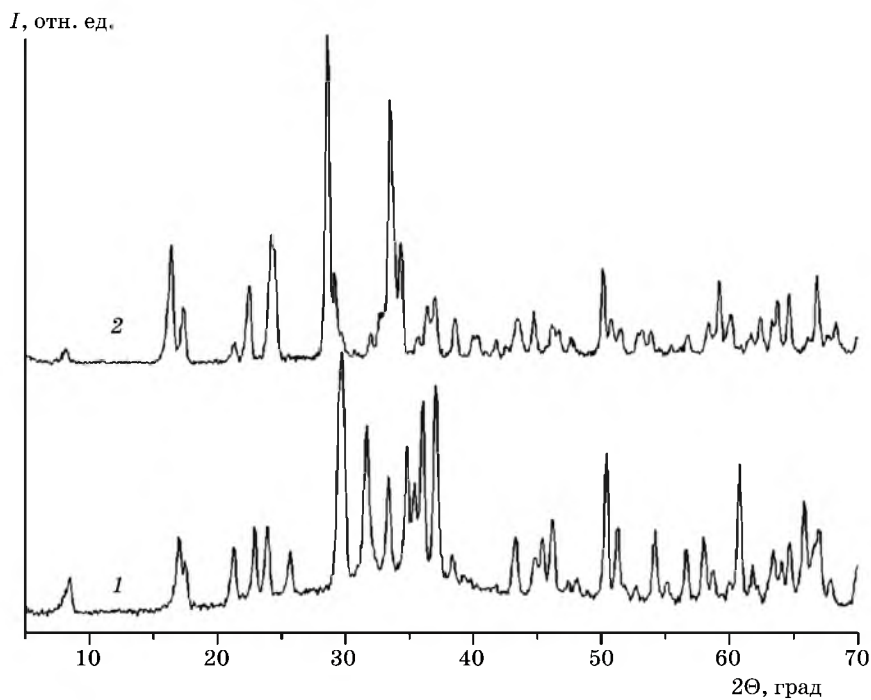


Рис. 1. Фрагменты нейтронограмм комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ для температур 2 К (1) и 290 К (2)

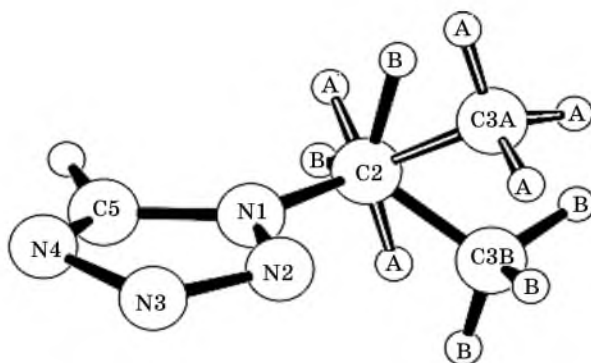


Рис. 2. Молекула 1-этилтетразола в комплексе $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при температуре 290 К (А и В — обозначения позиций разупорядочения)

Таблица 1

Основные кристаллографические параметры и характеристики
уточнения структуры комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при температурах 2 и 290 К

Параметры	$T = 2 \text{ К}$	$T = 290 \text{ К}$
Профильная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	12,3718(9)	13,2064(5)
$b, \text{Å}$	6,7605(5)	6,7576(2)
$c, \text{Å}$	7,1178(5)	7,2747(3)
β , град	100,031(2)	107,277(3)
$V, \text{Å}^3$	586,23(7)	619,92(4)
Z	2	2
$2\theta_{\min}$, град	6,0	6,0
$2\theta_{\max}$, град	150,0	150,0
Количество точек	2881	2881
Количество рефлексов	803	851
Количество уточняемых параметров	56	86
R_p	0,035	0,037
R_{wp}	0,045	0,049
R_{exp}	0,027	0,029
R_B	0,061	0,086
R_F	0,036	0,058

Примечание. $R_p, R_{wp}, R_{exp}, R_B$ и R_F — факторы рассогласования экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности рассеяния; a, b, c, β — параметры элементарной ячейки; Z — число формульных единиц в элементарной ячейке.

Структура комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при температуре 2 К. Определение параметров элементарной ячейки низкосимметричных кристаллов из нейтронографических данных, содержащих дополнительные рефлексы магнитной структуры, достаточно сложно. В таких случаях параметры ячейки устанавливаются из рентгеновских дифракционных данных.

Ввиду отсутствия низкотемпературных рентгенографических данных нами были предприняты попытки индентирования нейтронограммы, которые дали параметры моноклинной ячейки $a = 12,313(9) \text{ Å}$, $b = 6,726(2) \text{ Å}$, $c = 7,089(2) \text{ Å}$, $\beta = 99,92(5)^\circ$ и подтвердили принадлежность кристаллов комплекса при 2 К к пространственной группе $P2_1/c$. Эти значения имеют определенное сходство с параметрами ячейки при 290 К, но наблюдается значительное отличие параметра a и моноклинного угла β . Этот результат дал основание предположить, что мотив кристаллической структуры соединения при двух температурах одинаков, но при 2 К разупорядочение структуры отсутствует. Последующий полнопрофильный анализ подтвердил адекватность этого предположения (табл. 1, рис. 3).

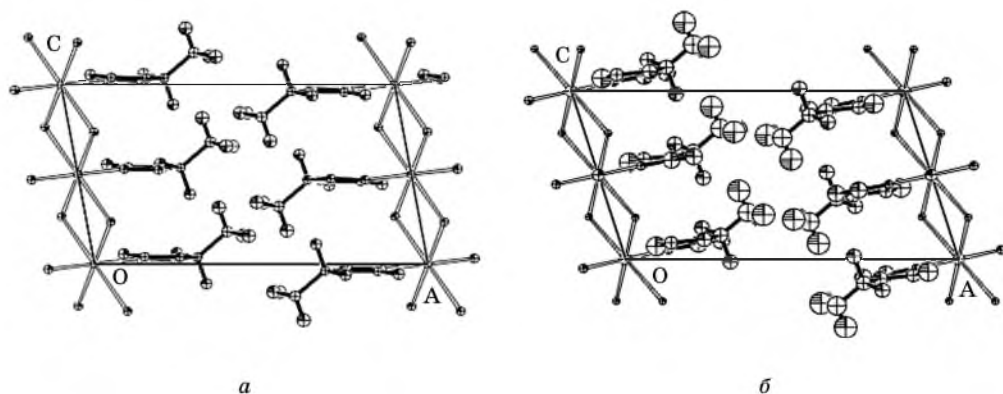


Рис. 3. Проекция структуры комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ вдоль оси b :
 a — 2 К; b — 290 К (этильная группа показана только в позиции В)

При 2 К положение этильной группы близко к положению в позиции В при 290 К. Геометрические характеристики координационного полиэдра атома меди, а также тетразольного цикла согласуются для двух температур (табл. 2).

Наличие разупорядочения при 290 К приводит к существенному изменению параметров ячейки a , β и объема V по сравнению с 2 К. Эти последствия разупорядочения могут быть объяснены. Комплекс является координационным полимером, в котором слои из атомов меди и хлора образуют топологическую (4,4)-сетку, параллельную плоскости bc . Молекулы лиганда расположены в межслоевом пространстве (рис. 3). Разупорядочение требует дополнительного пространства в кристалле, которое не может быть обеспечено за счет изменения параметров ячейки b и c , так как (4,4)-сетка достаточно жесткая. Однако увеличение параметра a и изменение моноклинного угла β вполне возможно.

Таблица 2

Некоторые межатомные расстояния (Å)
в комплексе $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при 2 и 290 К

Связь	$T = 2 \text{ К}$	$T = 290 \text{ К}$
$\text{Cu}-\text{Cl}_{eq}$	2,304(5)	2,296(7)
$\text{Cu}-\text{Cl}_{ax}$	2,917(5)	2,973(8)
$\text{Cu}-\text{N4}_{eq}$	1,983(5)	1,983(8)
$\text{N1}-\text{N2}$	1,351(8)	1,359(15)
$\text{N2}-\text{N3}$	1,269(7)	1,298(15)
$\text{N3}-\text{N4}$	1,361(7)	1,353(14)
$\text{N4}-\text{C5}$	1,323(8)	1,316(13)
$\text{C5}-\text{N1}$	1,342(9)	1,342(18)

Примечание: « ax » и « eq » — соответственно аксиальная и экваториальная позиции вытянутого октаэдра.

В заключение отметим, что нейтронограмма комплекса $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$ при 2 К может быть удовлетворительно описана только ядерной структурой. Этот факт, к сожалению, означает, что рефлексы магнитной структуры имеют достаточно малую интенсивность и перекрываются с рефлексами ядерной структуры. Данное обстоятельство может существенно осложнить предполагаемое изучение магнитной структуры комплекса.

ВЫВОДЫ

Методом порошковой нейтронографии изучена структура комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом состава CuCl_2L_2 при температурах 2 К (ниже магнитного фазового перехода) и 290 К. Установлены структурные различия комплекса при этих температурах. Показано, что они обусловлены пространственным разупорядочением этильной группы молекулы лиганда при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Lavrenova L. G. // *Acta Crystallogr.* 1995. Vol. C51. P. 1084—1086.
2. Шведенков Ю. Г., Икорский В. Н., Романенко Г. В. и др. // 21 Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: тез. докл. Киев, 2003. С. 416.
3. Rietveld H. // *J. Appl. Cryst.* 1969. Vol. 2. P. 65—71.
4. Rodriguez-Carvajal J. // *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder diffraction of the XV Congress of the IUCr.* Toulouse, France, 1990. P. 127—132.
5. Van Laar A., Yelon A. // *J. Appl. Crystallogr.* 1984. Vol. 17. P. 47—54.
6. Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P. // *J. Appl. Crystallogr.* 1994. Vol. 27. P. 892—900.
7. Finger W. // *J. Appl. Crystallogr.* 1998. Vol. 31. P. 111.
8. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1985. Vol. 18. P. 367—370.

УДК 543.544-414.6+544.723.23

Е. А. КЕКАЛО, С. В. МИХАЙЛОВСКИЙ, С. А. ТРИФОНОВ,
Г. К. ЖАВНЕРКО, А. А. МАЛЫГИН, В. Е. АГАБЕКОВ

МУЛЬТИСЛОИ Fe_3O_4 /ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ НА ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

Практический интерес в качестве сорбентов представляют производные целлюлозы, которые применяются для очистки воды от тяжелых металлов. Например, в работе [1] отмечена возможность получения энтеросорбента из отходов окорки березы, а в [2] описано использование модифицированного льняного волокна для удаления солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ из водных растворов. Обработка природного сырья химическими методами позволяет значительно улучшить их свойства. Одним из приемов модификации поверхности может быть метод послойного осаждения наночастиц и полиэлектролитов [3].

Формирование моно- и мультислоев толщиной от единиц до нескольких сотен нанометров на основе синтетических и природных полимеров, белков и наночастиц методом чередующейся адсорбции компонентов из растворов обеспечивает получение покрытий с новыми ценными свойствами [4–6].

Целью работы являлось исследование взаимосвязи структуры пористых матриц различной химической природы с их сорбционной емкостью по магнетиту и ионам тяжелых металлов при условии модификации носителя методом послойного осаждения из водных растворов поликатионов и наночастиц магнетита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мультислой магнетит/полиэлектролит формировали методом послойного осаждения [3, 7, 8] на подложках различной природы, в качестве которых использовали кремний, стекло, лигноцеллюлозные волокна мягких (SW) и твердых (HW) древесных пород (США), а также волокна бисульфитной целлюлозы, хвойной небеленой (ВУ) (Беларусь), микрокристаллическую целлюлозу с размерами частиц 20 и 50 мкм (МКЦ-20 и МКЦ-50), Al_2O_3 и SiO_2 . Использовали растворы полиэлектролитов полидиаллилдиметил аммоний хлорида (ПДДА) и полиэтиленimina (ПЕИ) с концентрацией мономера ~ 0,04 моль/дм³, а также наночастицы магнетита из 1 % водной магнитной жидкости (МЖ) со стабилизатором тетраметиламмония гидроксидом. К навеске (1 г) сухого волокна целлюлозной массы добавляли 99 см³ дистиллированной воды и оставляли на 3–5 дней для набухания. Содержание волокон в смеси составляет 1 масс. %.

Для создания первого положительно заряженного слоя на пористых матрицах (за исключением Al_2O_3 , имеющего положительный заряд частиц) к 50 см³ суспензии носителя в воде добавляли 50 см³ раствора поликатиона (ПДДА или ПЕИ) и оставляли на 15 мин. Сорбент отделяли от маточного раствора фильтрованием на стеклянном фильтре при пониженном давлении. К полученной массе добавляли 50 г МЖ, оставляли на 15 мин для осаждения слоя магнетита и промывали дистиллированной водой. Адсорбцию слоев повторяли необходимое число раз для формирования заданного числа бислоев. Полученный материал сушили на воздухе при температуре 100 °С в течение 30 мин.

Количество магнетита, адсорбированного на пористой матрице, определяли на спектрофотометре Specord UV-vis по интенсивности окраски комплекса Fe^{2+} с о-фенантролином (после растворения магнетита в соляной кислоте) при длине волны $\lambda = 510$ нм. Экспериментально установленный нижний предел обнаружения ионов железа(II) — 10^{-5} моль/дм³. Ошибка эксперимента не превышала 10 %. Количество магнетита (мг/г волокна) рассчитывали, предполагая, что осажденный на волокне магнитный материал имеет состав Fe_3O_4 [9].

Толщину мультислоев на планарной поверхности оценивали с помощью интерференционного измерительного микроскопа МИИ 4 [10].

Измерения адсорбции азота и определение удельной площади сорбентов проводили на приборах Nova 2200, Quantachrome при 75 К (I) [11] и Сорбтометре Sorbi N.4.1 (II) [12]. Основное различие заключается в том, что в мето-

де II помимо азота в качестве газа-носителя используется еще и гелий. Удельную поверхность сорбента рассчитывали по методике Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [13].

Для определения сорбционной емкости волокон по ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} модифицированные волокна (0,02 г) добавляли к $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствору Pb^{2+} или $6 \cdot 10^{-5}$ М раствору Cd^{2+} . Концентрации ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в надосадочном растворе определяли методом атомно-абсорбционного анализа (прибор ААС-1N). Сорбционная емкость была оценена по разности между концентрациями начальных и конечных растворов с экспериментальной ошибкой менее 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты измерения удельной поверхности исследованных образцов, которые свидетельствуют о высокой сорбционной емкости оксида алюминия, а также о том, что методы измерения могут влиять на получаемый результат. Так, удельная поверхность лигноцеллюлозных волокон при измерении методом I оказывается существенно выше, чем в случае метода II. Объяснить данный факт можно, предположив, что используемый в методе II помимо азота гелий обладает большим сродством к поверхности волокна, чем азот, и занимает большинство активных центров.

Удельная поверхность исходных
пористых матриц по азоту

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	Метод I	Метод II
HW	60	19
BY	158	8
Al_2O_3	274	220

Пористые матрицы были модифицированы чередующимся осаждением полиэлектролитов и магнетита. Ранее нами была выявлена линейная зависимость толщины пленок от числа послойно нанесенных бислоев на стекле и кремнии, судя по монотонному увеличению оптической плотности образцов [14]. Толщина покрытий Fe_3O_4 /ПЕИ и Fe_3O_4 /ПДДА, состоящих из 30 бислоев, приблизительно равна 238 и 150 нм, что соответствует толщине бислоя 7,8 и 5,0 нм соответственно.

Напротив, адсорбция магнетита на пористых матрицах зависит от числа сформированных слоев и имеет нелинейный характер. Как видно из рис. 1, адсорбция наночастиц в первых двух слоях больше, чем в последующих. По-видимому, это связано с заполнением мезопор и люменов в структуре исходного сорбента [15], в котором адсорбция в первых слоях определена капиллярными силами.

Масса нанесенного магнетита интенсивно растет до шести (в большинстве случаев) бислоев, а затем прирост его массы значительно снижается в каж-

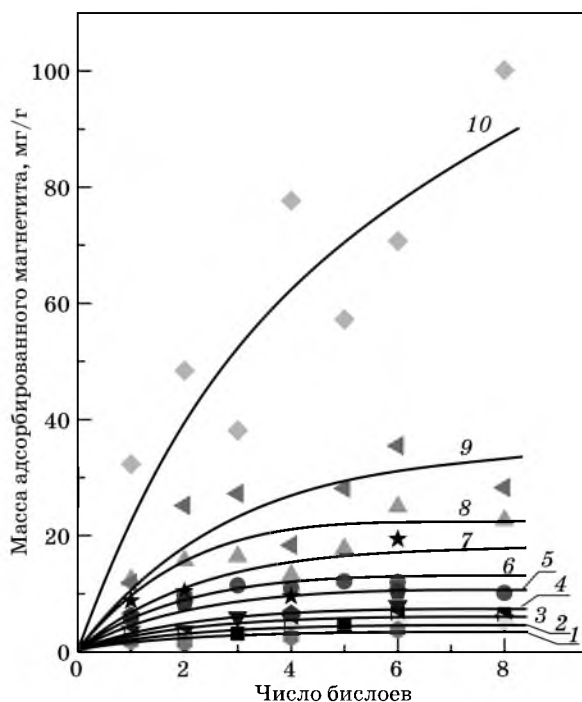


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированного магнетита от природы пористой матрицы и полиэлектrolита:

- 1 — $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$, 2 — $\text{SW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$,
3 — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$, 4 — $\text{HW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$,
5 — $\text{МКЦ}50/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$, 6 — $\text{SW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$,
7 — $\text{МКЦ}20/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$, 8 — $\text{HW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$,
9 — $\text{ВУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$, 10 — $\text{ВУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$

дом последующем слое. Полиэлектrolит ПЕИ позволяет существенно увеличить количество магнетита на пористой матрице и в этом отношении более эффективен, чем ПДДА. Количество магнетита, нанесенного на SiO_2 и Al_2O_3 (5,09 и 3,76 мг/г в шести бислоях соответственно), в несколько раз меньше, чем осаждаемого на целлюлозу. Методом послойного осаждения на микрокристаллическую целлюлозу МКЦ-20 можно нанести в два раза больше магнитного материала, чем на МКЦ-50 (19,4 и 10,37 мг/г в шести бислоях соответственно).

Результаты показывают, что волокнистые материалы предпочтительнее для предложенного способа модификации, чем микрокристаллические. При этом на волокнах бумажной массы из твердых древесных пород можно получить мультислой, содержащие больше магнетита, чем на волокнах, полученных из мягкой древесины (24,95 и 11,97 мг/г в шести бислоях соответственно). На волокнах ВУ удалось сформировать мультислой, содержащие наибольшее по сравнению с другими изученными матрицами количество магнетита (до 10 масс. %).

Интересно отметить, что в случае пористой матрицы с наиболее высоко-развитой поверхностью (Al_2O_3) количество адсорбированного магнетита меньше (рис. 2). Таким образом, не только высокоразвитая поверхность, но и особенности химической природы поверхности и пористости исходной матрицы являются причиной высокой адсорбции магнетита.

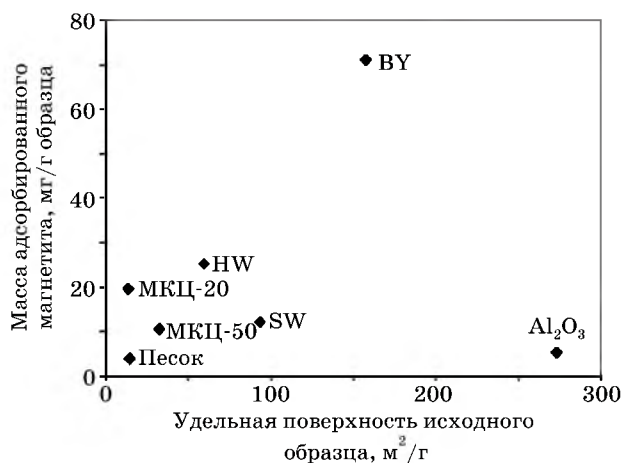


Рис. 2. Количество магнетита, адсорбированного в шести бислоях (Fe_3O_4 /ПЕИ) на образцах с разной удельной поверхностью (метод I)

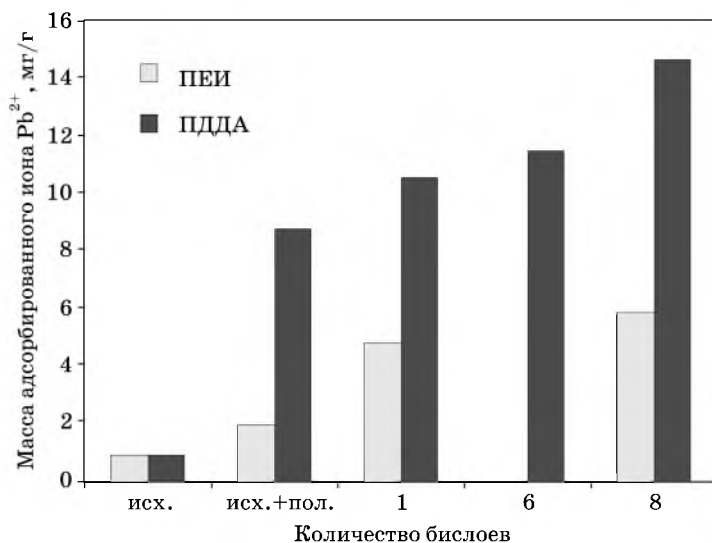


Рис. 3. Сорбционная емкость модифицированных волокон ВУ по иону Pb^{2+} : 1, 6, 8 соответствуют числу бислоев магнетит/полиэлектrolит

В связи с тем что созданные композиционные материалы могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых сорбентов для очистки сточных вод, была исследована их сорбционная емкость по ионам тяжелых металлов.

Установлено [16], что модификация мультислойными покрытиями магнетит/полиэлектrolит лигноцеллюлозного волокна в ряде случаев увеличивает сорбционную емкость исходного волокна по ионам тяжелых металлов, как это следует из данных рис. 3. Наиболее значительное увеличение сорбционных свойств (в 15 раз) с ростом количества нанесенных мультислоев по иону Pb^{2+} наблюдали для волокон ВУ. Сорбционная емкость ионов CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, Pb^{2+} и Cd^{2+} на других матрицах увеличивается до 5 раз, причем увеличение адсорбции наблюдается как в случае положительно, так и в случае отрицательно заряженных ионов, что говорит о преимущественно физических силах взаимодействия иона с пористой матрицей.

ВЫВОДЫ

Модифицирование поверхностей лигноцеллюлозных волокон, микрокристаллической целлюлозы, Al_2O_3 и SiO_2 методом послойного осаждения полиэлектролитов (полидиаллилдиметил аммоний хлорида или полиэтиленimina) и магнетита, придает им магнитные и увеличивает сорбционные свойства. Установлено, что для нанесения максимального количества магнетита при минимальном числе циклов адсорбции наиболее пригодны волокна бисульфитной целлюлозы (хвойной небеленой), активированной поликатионом (полиэтиленimin). Показано, что с ростом количества магнетита на поверхности носителя увеличивается его сорбционная емкость по ионам тяжелых металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор X06P-157).

ЛИТЕРАТУРА

1. Веприкова Е. В., Щипко М. Л., Кузнецова С. А. и др. // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 65—70.
2. Грунин Ю. Б., Бакиева Д. Р., Смирнова Л. Г. // Бутлеровские сообщения. 2002. № 6. 1sdms50.
3. Kekalo K., Agabekov V., Zhavnerko G. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 311, № 1. P. 63—67.
4. Decher G. // Science. 1997. Vol. 227, № 5330. P. 1232—1237.
5. Lvov Y. // Handbook for Surfaces and Interfaces, Academic Press. New York, 2001. Vol. 3: Nanostructured Materials. P. 170.
6. Shchukin D. G., Sukhorukov G. B. // Adv. Materials. 2004. Vol. 16, № 8. P. 671—682.
7. Жавнерко Г. К., Парибок И. В., Парфенова М. С. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 3. С. 507—511.
8. Shchukin D. G., Shutava T., Shchukina E. et al. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16, № 18. P. 3446—3451.
9. Кекало Е. А., Горошко Н. Н. // Материалы 11 Междунар. конф. по магнитным жидкостям. Плес, 2004. С. 58—61.
10. Михайловский Ю. К., Агабеков В. Е., Азарко В. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 3. С. 38—41.
11. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.

12. Трифонов С. А., Малыгин А. А., Дьякова А. К. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 12. С. 2041—2045.
13. Gregg S. J., Sing K. S. W. // Adsorption, Surface Area, and Porosity. London. 1982. 303 с.
14. Кекало Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 84—87.
15. Wagberg L., Hagglund R. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 1096—1103.
16. Kekalo K. A., Shutava T. G., Agabekov V. E. et al. // Magnetohydrodynamics. 2008. Vol. 44, № 2. P. 105—111.

УДК 541.183.12

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, В. Е. ГАЙШУН, Т. И. РАДКЕВИЧ,
Н. А. САНКЕВИЧ, А. Н. ТРИФОНОВА

ЭФФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ИОНООБМЕННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Процессы формирования надмолекулярных структур жидкостей в фазах сольвофильных функциональных полимеров играют исключительно важную роль при реализации ионного обмена и необменной сорбции электролитов в технологических установках для водоочистки или извлечения ценных компонентов из жидких сред (производственные отходы, океаническая вода и др.), функционировании биологических мембран и транспортных систем растительных и животных тканей, ионном транспорте в почвах и других геологических объектах, хроматографических разделительных системах химико-аналитического назначения, сенсорных элементах ионоселективных электродов и др.

На современном уровне экспериментальных возможностей оценки структурных форм воды, поглощенной функциональными полимерами, могут быть выделены следующие разновидности [1, 2]: 1) вода, входящая в первый гидратационный слой фиксированных ионогенных групп и противоионов; 2) вода, составляющая второй гидратационный слой, имеющая нарушенную структуру водородных связей в сравнении с обычной жидкой водой; 3) вода с обычной структурой, свойственной воде в растворе за пределами полимерного каркаса. Согласно [2], вода этих разновидностей способна участвовать в процессах самоорганизации, формируя лабильные супрамолекулярные структуры, в которых проявляются эффекты многочастичной корреляции. Межмолекулярное и межатомное взаимодействие в зонах контакта фаз обуславливает изменения таких характеристик, как электропроводность, вязкость, теплопроводность [3, 4].

В объеме раствора электролита за пределами граничных слоев водные надмолекулярные структуры обладают исключительно высокой чувствительностью к природе и концентрации растворенного электролита [2, 5]. Введение ионизированных компонентов в структурированную жидкую среду, представляющую собой систему одинаковых осцилляторов [5], приводит

к нарушению синхронизации взаимодействия между частицами. При этом интенсивность этих нарушений имеет сильно выраженную концентрационную зависимость и может носить нелинейный характер. С разбавлением раствора снижается прочность связей между растворенными частицами через растворитель как среду [5]. В результате инородные компоненты из среды могут удаляться вследствие восстановления синхронности осцилляции дипольных молекул растворителя. Результатом этого может быть возрастание химического потенциала растворенного вещества, что приводит к усилению ионной ассоциации [6].

Смешанные растворители характеризуются более сложными сольватационными эффектами в связи с тенденцией к расслоению как на макро-, так и на микроуровне [7]. В связи с этим происходит сверхэквивалентное поглощение электролитов ионообменными материалами из водно-органических сред. От свойств растворителей зависят потенциалы мембранных электродов, электропроводность ионообменных мембран [8, 9]. Исключительно сильное влияние оказывают неводные компоненты жидких сред на константы ионообменного равновесия [10], селективность хроматографического разделения ионов [11].

В данной статье рассматриваются результаты проведенных нами экспериментов по изучению: а) влияния природы растворенного электролита на процессы расслаивания солевых растворов, содержащих неводные растворители; б) эффектов среды при формировании хроматографических зон в микромасштабной фронтальной хроматографии; в) особенностей функций накопительно-индикаторных систем, используемых в количественном следовом анализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования расслаивающихся солевых растворов были использованы водно-ацетоновые смеси с переменным содержанием ацетона при фиксированном содержании соли. Такого рода системы могут служить моделями для разработки устройств и методов, имеющих целью извлечение ценных микрокомпонентов из природных рассолов или жидких производственных отходов. В качестве основных минеральных компонентов были выбраны хлориды натрия, калия, магния и кальция, что в общих чертах соответствует составу пластовых рассолов, сопутствующих нефтяным месторождениям. В равновесных условиях измеряли объемы контактирующих слоев: нижнего, обогащенного смесью солей, и верхнего, обогащенного ацетоном. Определяли концентрацию солей в обоих слоях методами аргентометрического и комплексонометрического титрования. Содержание ацетона в верхнем и нижнем слоях определяли с применением метода интерферометрии. Аналогичные методики были применены при изучении распределения компонентов в системе сульфокатионит — бинарный растворитель.

Изучение влияния растворителя на функции накопительно-индикаторных систем проводили в микроколонках с внутренним диаметром 1,7 мм и высотой слоя сорбента 3—5 мм при скорости потока подвижной фазы 1 см³/мин. В качестве аналитического сигнала использовали объем подвижной фазы (исследуемый раствор), фиксируемой в момент возникновения окрашенной фронтальной зоны.

В качестве термодинамических характеристик процессов межфазного распределения микрокомпонентов изучали константы межфазного распределения, найденные методом микромасштабной фронтальной хроматографии [13] при варьировании концентрации целевых компонентов в интервале 10^{-1} — 10^{-7} моль/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения между составом водно-ацетоновых смесей, выраженным в мольных долях ацетона (x_2) в нижнем (*а*) и верхнем (*б*) слоях, природой растворенной соли и теплотой смешения (ΔH) воды и ацетона представлены на рис. 1. Как видно, кривая $\Delta H = f(x_2)$ имеет два четко выраженных экстремума, характеризующихся различием ΔH в 840 кДж/моль, что свидетельствует о весьма большом различии в энергиях взаимодействия между системами молекул воды и ацетона в нижнем и верхнем слоях. Это не может не сказываться на сольватирующей способности по отношению к ионизированным компонентам и, следовательно, на межфазном распределении солей, включая и соединения микроэлементов. Растворенные соли, в свою очередь, существенно влияют на составы формирующихся слоев.

В изученных системах (рис. 1) соли по их способности понижать содержание менее полярного компонента растворителя в формирующихся слоях располагаются в ряд: $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$. Проявляется тенденция к снижению эффекта высаливания ацетона с увеличением плотности заряда растворенной соли. Последнее свидетельствует о сильном влиянии прочности первого сольватного слоя катиона, который правомерно считать гидратным.

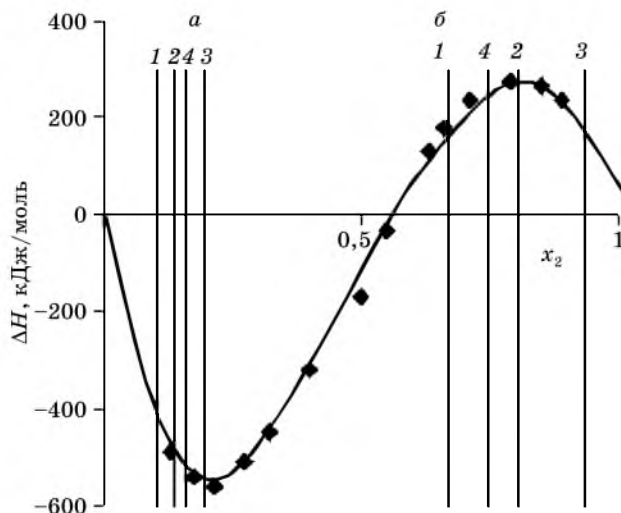


Рис. 1. Теплота смешения (ΔH) в зависимости от мольной доли ацетона (x_2) и состав растворителя нижнего (*а*) и верхнего (*б*) слоев для растворов NaCl (1), CaCl_2 (2), MgCl_2 (3) и смеси солей (4)

Смесь солей по способности вытеснять ацетон из бинарного растворителя занимает промежуточное положение. Вместе с тем четко проявляется усиление дифференцирующего влияния не только индивидуальных солей, но и их смеси при переходе от состава, обогащенного водой (нижний слой), к составу, обогащенному ацетоном (верхний слой).

В системе ионообменник — смешанный растворитель, как показано на рис. 2, характерно обогащение фазы полимера водой в широком диапазоне изменения состава внешнего растворителя ($x_2 = 0,2—0,8$). Только после достижения второго экстремума на кривой $\Delta H = f(x_2)$ начинается усиление переноса ацетона в фазу ионита. Влияние природы противоиона аналогично эффекту, наблюдаемому в расслаивающейся жидкости — с уменьшением собственного ионного радиуса способность к вытеснению ацетона из фазы ослабевает.

Приведенные результаты согласуются с ранее полученными данными [7] о влиянии микрорасслаивания в бинарных средах на сверхэквивалентную (необменную) сорбцию электролитов высоко ионизированными катионообменниками. Обнаруженный доннановский эффект при количественной оценке по величинам констант межфазного распределения галогенидов калия иллюстрирует тот же порядок влияния ионного потенциала на межфазный перенос соли — увеличение сорбции с уменьшением ионного радиуса. Показано [7], что в области $x_2 = 0,2—0,8$ в водно-этанольных смесях, так же как и в смесях вода — ацетон, имеет место микрорасслоение и образование микрофаз, полярная составляющая которых состоит из кластеров воды, а неполярная — из молекул неэлектролита. Кластеры воды, таким образом, оказываются окруженными поверхностными слоями гидрофобных составляющих молекул органического компонента растворителя.

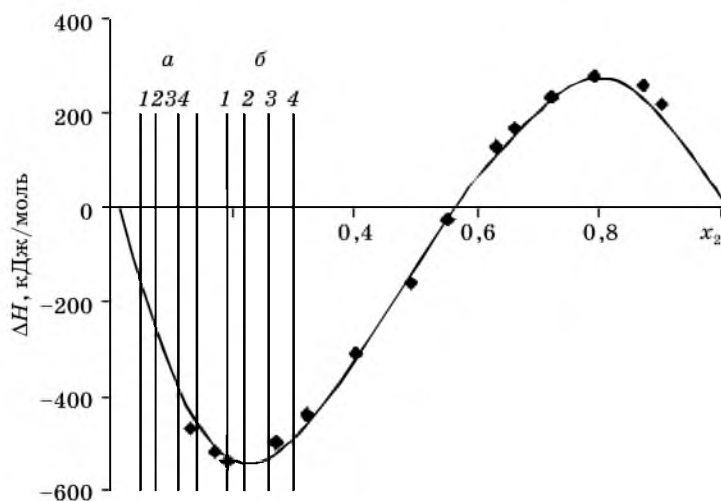


Рис. 2. Теплота смешения (ΔH) и состав водно-ацетоновой смеси в фазе КУ-2*8 при мольных долях ацетона во внешнем растворе 0,2 (а) и 0,8 (б). Противоионы: K^+ (1), Na^+ (2), Li^+ (3) и H^+ (4)

Супрамолекулярные образования в растворах электролитов при повышенной склонности молекул растворителя к образованию водородных связей [2] характеризуются немонотонной концентрационной зависимостью физико-химических свойств (электропроводность, плотность, теплота смешения, параметры спектров ЯМР и др.). Такие системы характеризуются наличием сингулярных точек на кривых зависимости концентрация — свойство (изломы, перегибы, экстремумы). Этим точкам соответствуют сольватные структуры повышенной термодинамической устойчивости. Предполагается [2], что такие структуры, образующиеся в бинарных жидкостях, характеризуются наличием заполненных вакансий, ответственных за образование водородных связей в сольватных оболочках ионов.

На линейных участках указанных кривых бинарный растворитель формирует квазиидеальную смесь двух структур, находящихся в состоянии динамического равновесия [2, 7]. В сингулярных точках (точках изломов) имеет место исчезновение одной из структур. Образуется новая комбинация структурных формирований. Вблизи этих точек происходит резкое изменение комплекса физико-химических характеристик бинарного растворителя в том числе и способность сольватировать ионы.

Угловые коэффициенты функций, приведенных на рис. 3, характеризуют влияние структуры водно-ацетоновых смесей на формирование фронтальных хроматографических зон в накопительно-индикаторных системах. Наклон прямолинейных графиков, отражающих в логарифмической форме связь между объемом подвижной фазы, отвечающим появлению окрашенной зоны, и концентрацией Cu^{2+} , зависит от состава смешанного растворителя. При этом в водной среде угловой коэффициент составляет 0,53, что в

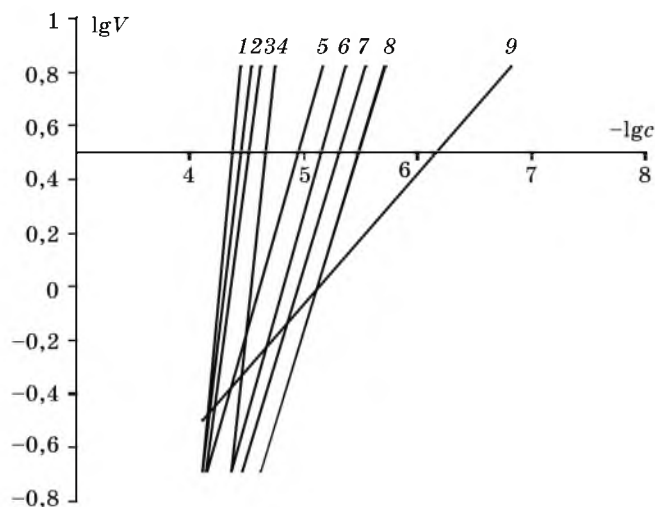


Рис. 3. Влияние ацетона на наклон градуировочных прямых накопительно-индикаторных систем. Микроэлемент Cu^{2+} .

Мольные доли ацетона в подвижной фазе: 0,0 (9); 0,1 (8); 0,2 (7); 0,3 (6); 0,4 (5); 0,5 (4); 0,6 (3); 0,7 (2); 0,8 (1)

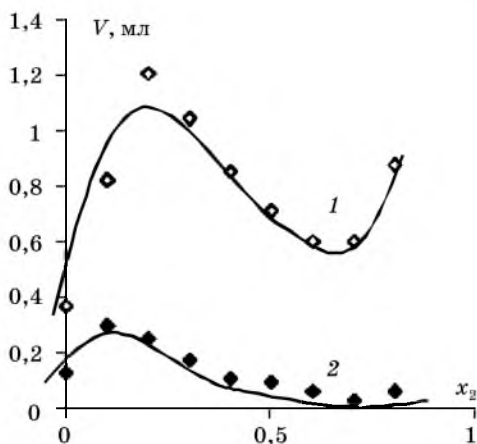


Рис. 4. Зависимость объема накопления от мольной доли ацетона (X_2) в подвижной фазе. Сорбент А-НРС. Определяемый ион Co^{2+} ; концентрация 10^{-5} (1) и 10^{-6} (2)

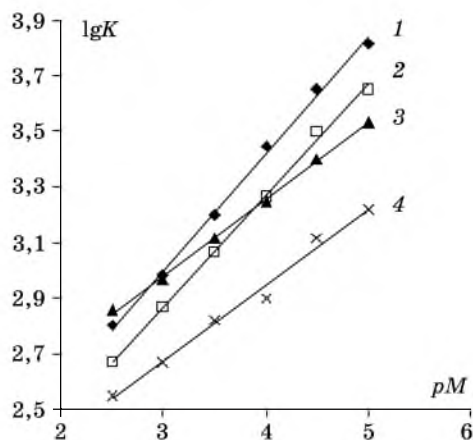


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения от концентрации ионов металла в жидкой фазе для сорбента КРС-3п: 1 — Zn^{2+} , 2 — Ni^{2+} , 3 — Hg^{2+} , 4 — Cu^{2+}

первом приближении соответствует наклону изотермы адсорбции Фрейндлиха. При содержании ацетона $0,1$ — $0,5$ мольных долей угловые коэффициенты близки к единице, а при $x_2 = 0,6$ — $0,9$ эти показатели намного выше единицы. Таким образом, формирование окрашенного соединения (CuS) в фазе сорбента определяется стабильностью сольватных сфер активных компонентов, что может эффективно использоваться в анализе следов тяжелых металлов.

Объем накопления в зависимости от содержания ацетона в подвижной фазе при наличии органического комплексообразующего реагента проходит через два экстремума (рис. 4), положение которых практически соответствует положению экстремумов на кривых $\Delta H = f(x_2)$ (рис. 1).

Особый интерес представляет концентрационная зависимость констант и, соответственно, энергии Гиббса процессов межфазного распределения ионов в системах ионообменник — водный раствор. Данные, приведенные на рис. 5, указывают на рост коэффициентов распределения, а значит и молярных величин $-\Delta G$ по мере уменьшения концентрации сорбируемого компонента. Это подтверждает представления [2, 5] об определяющем влиянии структурной составляющей сольватации на энергетическое состояние и, следовательно, межфазный перенос ионов.

Фаза ионита содержит значительное количество разупорядоченной воды, обладающей повышенной гидратационной способностью и высокой буферностью. Внешний раствор проявляет способность как к гидратации, снижающей химический потенциал ионов жидкой фазы, так и к эффектам исключения гидратных комплексов из этой фазы [5]. Сочетание этих эффектов приводит к возрастанию $-\Delta G$ переноса ионов в фазу полимера при уменьшении концентрации в жидкой фазе.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена высокая степень различия состава водно-ацетоновых смесей в фазах внешнего раствора и ионита. Варьирование мольной доли ацетона во внешнем растворе в пределах 0,2—0,8 вызывает изменение мольной доли ацетона в ионите в интервале 0,05—0,3.

2. С увеличением радиуса противоиона степень обогащения водой в фазе ионита (в сравнении с внешним раствором) снижается. При этом состав поглощенного ионитом растворителя находится в области минимума теплот смешения, что соответствует разупорядоченной структуре бинарной смеси. Наблюдаемый эффект находит свое отражение в величинах угловых коэффициентов градуировочных графиков для накопительно-индикаторных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50—80.
2. Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б. // Изв. АН. Сер. хим. наук. 2006. № 4. С. 577—601.
3. Залкин В. М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 70, № 9. С. 1638—1642.
4. Дисслер Г. И., Кобзарева С. А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1973. С. 71—75.
5. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1998. 184 с.
6. Рязанов М. А. // Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 37—40.
7. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Мечковский С. А. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 6. С. 68—70.
8. Мечковский С. А. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 387—390.
9. Мечковский С. А. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52, № 4. С. 1084—1085.
10. Давыдов А. Т., Радушинская Р. Б. // Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, № 9. С. 1408—1412.
11. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1980. 272 с.
12. Багровская Н. А., Корнилова Г. П., Лилин С. А. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново, 1991. С. 92—97.
13. Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 75, № 5. С. 905—910.

УДК 544.6

Н. М. БАРБИН

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЩЕЛОЧИ

Расплавленные щелочи используются для получения и очистки щелочных металлов (натрия и калия), рафинирования легкоплавких металлов (свинца, висмута, кадмия, индия, сурьмы и др.), травления черных и цветных металлов, очистки от пригара керамики, чугунных и стальных заготовок и т. д. Технологические процессы, протекающие в расплавленных щелочах, характеризуются

ются высокой скоростью, позволяют осуществлять качественную и избирательную объемную или поверхностную очистку металлов от различных загрязнений. Эти процессы позволяют экономить металл, утилизировать отходы производства, способствуют уменьшению загрязнения окружающей среды [1].

При электролизе индивидуальных щелочей на катоде происходит разряд ионов щелочных металлов, а на аноде разряжаются гидроксид-ионы. Основные реакции осложняются рядом побочных. В расплавленной щелочи могут присутствовать различные кислородсодержащие ионы и вода. Подробный анализ равновесий содержится в работах [2, 3], а также в монографии и обзорах О. Г. Зарубицкого [1, 4, 5]. Электродные процессы в гидроксидных расплавах изучались, главным образом, французскими и немецкими исследователями [6—9]. Объектами их изучения в основном были расплав NaOH и расплавленная смесь NaOH—KOH.

Несмотря на проведенные исследования, некоторые вопросы, относящиеся к свойствам щелочных расплавов, окончательно не ясны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по изучению электрохимических свойств проводили в четырехэлектродной ячейке (рис. 1), через которую непрерывно в ходе опыта пропускали поток гелия. В качестве рабочего применялся *L*-образный надменисковый платиновый электрод. Электродом (квазиэлектродом) сравнения служил платиновый электрод, не нагруженный током. Двумя вспомогательными элект-

родами (по переменному и постоянному току) служили платиновые пластинки, для которых площадь их контакта с электролитом значительно превышала площадь рабочего электрода. В качестве контейнера для расплава использовали алундовый тигель.

Исследуемыми расплавами были: смесь NaOH (48 мол. %) + KOH (48 мол. %) + Na₂CO₃ (2 мол. %) + K₂CO₃ (2 мол. %) (расплав 1) и NaOH (98 мол. %) + Na₂CO₃ (2 мол. %) (расплав 2). Небольшую добавку карбонатов вводили для нивелирования случайных колебаний в концентрации примесей этих веществ, обычно образующихся при хранении щелочи. Для приготовления расплава использовали реактивы квалификации «хч». Удаление воды из расплава проводили перед опытами путем нагрева до 773 К и электролиза при напряжении разложения воды до прекращения газовыделения.

В опытах графически регистрировали вольтамперные характеристики (ВАХ) в потенциодинамическом циклическом режиме и одновременно зависимости модуля и фазы *g*-эстанса от потенциала. Эстанс представляет

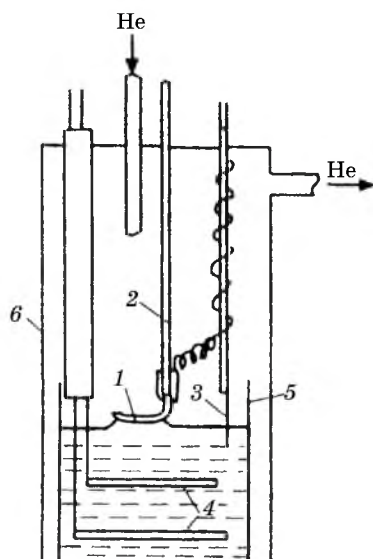


Рис. 1. Ячейка для исследований:
1 — надменисковый электрод;
2 — волновод; 3 — электрод
сравнения; 4 — вспомогательные
электроды; 5 — алундовый тигель;
6 — кварцевая пробирка

собой производную $d\gamma/dg$, где γ — поверхностное натяжение твердого тела на границе с электролитом, g — заряд поверхности, имеющий размерность энергии (вольты). Термин « g -этанс» означает режим изменения этого натяжения с наложением гармоника переменного тока заданной постоянной амплитуды на ток поляризации. Изменение знака этанса фиксировали по изменению фазы колебаний $d\gamma$ относительно dg с помощью измерителя размерности фаз Ф2-16. Места, где меняется знак, называют нулями этанса (на рис. 2 они помечены волнистыми вертикальными линиями). В этих точках функциональная зависимость поверхностного натяжения от потенциала имеет экстремум. Вид графика зависимости этанс — потенциал (рельеф) отображает влияние электрохимических процессов, протекающих на твердой поверхности и в межфазном слое, на поверхностную энергию. Это позволяет определять, какие именно процессы имеют место во время поляризации электрода постоянным током. Теория и практика метода приводится в монографии [10].

Скорости развертки потенциала, задаваемого потенциостатом ПИ-50-1, выбирали достаточно малыми, но такими, чтобы на ВАХ обнаруживались характерные максимумы и горизонтальные линии предельных токов.

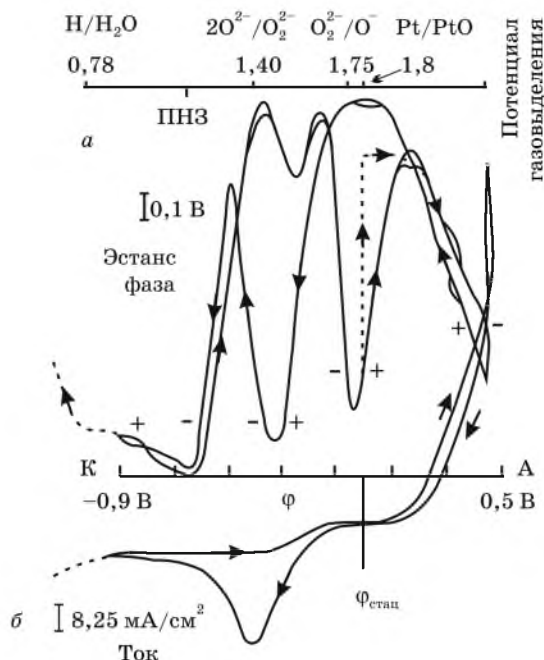
Крайние значения катодной поляризации ограничивали началом заметных отклонений катодного тока от предельных величин в большую сторону. Проверкой было установлено, что превышение этих значений приводит к накоплению катодных продуктов электролиза, в результате чего на ходе развертки от катодных потенциалов к анодным ($K \rightarrow A$) появляются дополнительные анодные пики, исчезающие по мере приближения к стационарному потенциалу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опытные данные для зависимости тока и этанса от потенциала Pt-электрода в расплаве 1 приведены на рис. 2. На циклических вольтамперограммах при достаточном смещении потенциала от стационарного в анодном направлении наблюдается выделение кислорода. При потенциалах, отрицательнее стационарного, наблюдается катодная волна, которая переходит в предельный ток. Высота предельного тока уменьшается при обезвоживании расплава. Повышение температуры ведет к активации электродного процесса.

На зависимости этанса от потенциала самый катодный нуль соответствует потенциалу нулевого заряда (ПНЗ) платины, при котором двойной слой отсутствует, поверхность не заряжена, а энергия межфазного слоя максимальна. Этанс слева и справа от него имеет соответственно знаки плюс и минус.

На прямом ходе развертки (рост потенциала от $K \rightarrow A$) область отрицательных значений этанса распространяется на широкий диапазон потенциала от ПНЗ почти до стационарного потенциала ($\phi_{ст}$), вблизи которого наблюдается второй нуль этанса. После этого нуля этанс вновь становится положительным. Его рост сопровождается быстрым увеличением анодного тока и продолжается вплоть до потенциалов, близких к анодному газовыделению, которому на ВАХ соответствует резкий скачок анодного тока. Фаза этанса (вероятно, его знак) еще раз резко меняется при потенциале на 30—50 мВ отрицательнее данного скачка. Поскольку это происходит очень близко к потенциалу газовыделения, когда поверхность электрода накапливает продукты реакции, то связывать уверенно изменения фазы с изменени-



$T = 523 \text{ К}$, скорость развертки потенциала 20 мВ/с , этанс на частоте $3,75 \text{ кГц}$

Рис. 2. Зависимость этанс-потенциал (а) и вольтамперограмма (б) электродного процесса

ем знака этанса, а не с изолирующим действием газообразных продуктов в данном случае несколько затруднительно.

На обратном ходе развертки потенциала (А→К) рельеф этанса отличается тем, что расширяется область его положительных значений и сужается диапазон потенциалов, где он отрицателен. Изменение фазы (знака этанса) при этом по-прежнему происходит точно так же три раза, несмотря на значительный гистерезис. Чтобы разобраться в происходящих явлениях, в верхней части рис. 2 приведен ряд окислительно-восстановительных (ОВ) потенциалов, взятых из [1] и отнесенных к потенциалу электрохимической системы Na/Na^+ . За реперную точку при наложении этого ряда на нашу ось потенциалов принят потенциал $1,8 \pm 0,1 \text{ В}$ для системы Pt/PtO , который самопроизвольно устанавливается в расплавленной щелочи на платине в отсутствие токовых нагрузок. Сравнивая положение по потенциалу нулей этанса с этим рядом и с токовыми кривыми, можно сделать некоторые заключения.

Прежде всего отметим, что гистерезис этанса при непрерывной циклической записи кривых сравнительно невелик по краям выбранной для измерений интервала поляризаций, но он весьма заметен внутри этого интервала, где обратимо происходит переход от окисленного состояния системы $\text{Pt}/\text{расплав}$ к восстановленному и наоборот. Кривые воспроизводятся и идут след в след при повторении любого числа раз.

Если поляризовать электрод катодно до потенциалов, превышающих $-0,9$ В, то катодный ток начинает отклоняться от предельного, а эстанс быстро расти, обнаруживая вслед за тем гистерезис на ходе развертки потенциала от катодной к анодной. Это было проверено опытным путем и показано на рис. 2 штриховой линией. В указанном выше ряду потенциалов рост тока и эстанса в этом случае соответствует отрицательным смещениям от потенциала ОВ системы $\text{H}/\text{H}_2\text{O}$, т. е. началу разложения щелочи и сдвигу химического равновесия ($2\text{MeOH} = \text{Me}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) в сторону увеличения концентрации Me_2O и уменьшения активности воды.

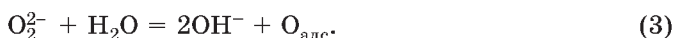
Ход эстанса на развертке $\text{K} \rightarrow \text{A}$ после ПНЗ при постепенном возрастании положительного заряда на электроде характеризуется следующими фактами. Линейное нарастание эстанса на участке, где основная роль принадлежит электростатической адсорбции, нарушается сразу же после превышения потенциала $1,4 \pm 0,05$ В, отвечающего ОВ равновесию $2\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$. Здесь вместо одного максимума появляется сразу два с минимумом между ними без смены знака эстанса. По теории [10] это означает, что снижение энергии межфазного слоя остается монотонным, но на зависимости энергии от потенциала возникает точка перегиба. Связь этой аномалии с указанным потенциалом $1,4$ В, а также с тем фактом, что именно при $\varphi > 1,4$ В катодный ток становится ниже предельного, свидетельствует об усилении влияния ионов O_2^{2-} на энергетическое состояние межфазного слоя. Поступающая в приэлектродный слой путем диффузии избыточная вода уже способна заметно влиять на равновесие между 2O^{2-} и O_2^{2-} , взаимодействуя с ионом O^{2-} по реакции



вследствие чего идет процесс



или, что равнозначно, вода влияет своим присутствием на равновесие:



Вместо воды может быть другой окислитель. В любом случае термодинамически важно лишь то, что при $\varphi > 1,4$ В возрастает активность менее восстановленных форм кислорода, способных приводить к его химической адсорбции на электроде. Результатом такой адсорбции является быстрый спад эстанса в области очень малых катодных токов и появление в этой же области второго, так называемого кислородного, нуля эстанса, совпадающего с потенциалом ОВ системы $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^{2-}$ и равного $1,75 \pm 0,05$ В. В точке этого нуля снижение энергии межфазного слоя прекращается (отрицательный эстанс) и начинается ее рост (эстанс далее положителен), несмотря на продолжающееся увеличение плотности положительного заряда на платине. Если прекратить ход развертки потенциала от катодной к анодной вблизи этой точки и остановить ее при стационарном потенциале ($\varphi_{\text{ст}} = 1,8 \pm 0,1$ В), то эстанс с постепенным замедлением меняется до уровня, которого он достигает в максимуме при потенциале, равном $2,0$ В на нормальных циклических развертках

и который он имел перед началом (пуском) разверток. На рис. 2 это показано штриховой линией со стрелками. Отсюда ясно, что одна и та же величина эстанса (состояние межфазного слоя) может быть достигнута за счет потенциала или времени выдержки. Зависимость эстанса не только от потенциала, но и от времени свидетельствует о том, что на электроде самопроизвольно протекают медленные процессы перестройки в межфазном слое, относящиеся, по-видимому, к начальным стадиям процессов коррозии, так как ток от внешнего источника здесь отсутствует. Данное явление соответствует якобы более сильной адсорбции кислорода, чем это требуется по равновесию в стационарных условиях, без химического взаимодействия и коррозии.

Подобные факты уже известны из литературы [11—13]. Они объясняются образованием химических связей между твердым адсорбентом (электродом) и адсорбатом (галоген, кислород). Отметим, что хемосорбированные слои на твердой поверхности создают отрицательный заряд, в то время как электрод поляризуется положительно. Интересно, что это наблюдается уже при малых и средних заполнениях поверхности (в нашем случае еще в катодной области), а в области достаточно больших и предельных заполнений может формироваться еще один (анодный) максимум [12] межфазной энергии. В нашем случае, как упоминалось, тоже наблюдается изменение фазы (знака эстанса) при 2,2 В вблизи потенциала газовой выделения.

Интересен факт, что после окисления платины эстанс на обратном ходе развертки потенциала (А→К) остается положительным вплоть до потенциала ОВ системы $2\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$, где начиналась хемосорбция кислорода на очищенной от него поверхности, а рассмотренная выше аномалия в рельефе эстанса при этом отсутствует. С тем же потенциалом (1,40 В) совпадает максимум катодного тока на ВАХ, после которого он уменьшается до предельного. Можно предположить, что анодный процесс $2\text{OH}^- - 2e = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ создает избыток воды, легко и быстро поглощаемой расплавом, а катодное удаление воды и кислорода на обратной развертке потенциала наиболее успешно протекает по реакциям



лишь при достаточно больших активностях ионов O^{2-} , которые достигаются при $\varphi < 1,40$ В. Более того, хемосорбированный кислород окончательно исчезает, по-видимому, лишь после исчезновения ионов O_2^- в приэлектродном слое электролита, т. е. при потенциале 1,40 В. К этой точке сдвигается и кислородный нуль эстанса. После потенциала 1,40 В на ходе развертки потенциала от анодной к катодной эстанс быстро выходит к интервалу потенциалов, где в межфазном слое основную роль играет электростатическая адсорбция, причем небольшой гистерезис здесь существует постольку, поскольку есть и гистерезис тока.

ВЫВОДЫ

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют сделать следующее заключение. Окислительно-восстановительные процессы на платиновом электроде в щелочном расплаве управляются всего двумя свойствами заря-

женных поверхностей раздела — электростатической адсорбцией и хемосорбцией кислорода. Последняя играет чрезвычайно важную роль в анодном процессе газовой выделения.

Точка нулевого заряда платины находится примерно посередине интервала напряжения разложения щелочи при потенциале 1,15 В относительно Na/Na^+ электрода. Вблизи нее хемосорбция отсутствует.

Смещение потенциала от этой точки более чем на 0,25 В в анодную сторону приводит к хемосорбции кислорода. В процессе хемосорбции может происходить изменение заряда электродной поверхности с положительного на отрицательный. Дальнейший рост потенциала, по-видимому, приводит к повторной смене заряда поверхности на положительный, что способствует интенсивному газовойделению, которому до этого препятствовал отрицательный заряд хемосорбированного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зарубицкий О. Г. Очистка металлов в расплавах щелочей. М. : Металлургия, 1981. 124 с.
2. Антропов Л. И., Ткаленко Д. А. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 4. С. 595—596.
3. Антропов Л. И., Ткаленко Д. А. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 6. С. 1557—1560.
4. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. // ЖПХ. 1968. № 4. С. 741—745.
5. Зарубицкий О. Г. // Успехи химии. 1980. № 6. С. 1014—1038.
6. Kriiger H. J., Rahmel A. // Electrochim. Acta. 1968. № 3. P. 625—643.
7. Goret J., Tremillon B. // Bull. Soc. Chim. France. 1966. № 1. P. 67—73.
8. Lux H., Kuhn R. // Z. anorg. und allg. Chem. 1959. № 5. P. 285—301.
9. Goret J. // Bull. Soc. Chim. France. 1964. № 5. P. 1074—1081.
10. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М. : Наука, 1976. 400 с.
11. Степанов В. П., Беляев В. С. // Расплавы. 1993. № 4. С. 42—49.
12. Степанов В. П., Беляев В. С. // Электрохимия. 1994. № 9. С. 1115—1122.
13. Беляев В. С., Бабушкина Л. М., Якшевич И. В. и др. // Коллоидный журн. 1995. № 4. С. 469—475.

УДК 621.30

А. К. БОЛВАКО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ PbO_2 – SnO_2 -АНОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА

Разработка высокоактивных анодных материалов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Для получения веществ, обладающих значительной окислительной способностью, необходимы особые электродные материалы. Так, при потенциалах электрохимического синтеза озона и других окислителей большинство ме-

таллов подвергаются окислению и разрушаются. Даже в случае применения электродов из благородных металлов в области высоких потенциалов происходит образование оксидных пленок, снижающих каталитическую активность электродов и ведущих к снижению эффективности электросинтеза.

Альтернативой платине в таких синтезах являются анодные материалы на основе различных оксидных композиций [1—4]. Для синтеза ряда окислителей, например озона и перхлоратов, применяются аноды на основе PbO_2 . Синтез таких кислородсодержащих окислителей всегда сопровождается переносом кислорода по поверхности электрода. При этом наилучшими свойствами для реакций анодного переноса кислорода будет обладать электрод, поверхность которого представляет относительно инертную матрицу с высоким перенапряжением выделения кислорода, в которую включены области с малым количеством каталитических мест, характеризующихся низким перенапряжением выделения кислорода. При наложении внешнего потенциала, достаточного для образования кислорода на каталитически активных участках, фоновый ток, обусловленный выделением кислорода, будет минимальным ввиду слабой объединенности таких областей [5].

Создать такую активную структуру поверхности возможно путем объемного электрохимического допирования. Одним из способов модификации поверхности активного покрытия из диоксида свинца является совместное анодное осаждение диоксидов свинца и олова.

Целью данной работы является синтез анодных электродных материалов на основе оксидной композиции $\text{PbO}_2\text{—SnO}_2$ и определение активности данных материалов применительно к процессу электрохимического синтеза озона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез электродов осуществляли согласно [4] при добавлении в электролит, содержащий ионы Pb^{2+} , определенного количества Sn^{2+} в виде $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$. Соотношение концентраций $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Sn}^{2+}}$ в электролите изменялось в диапазоне от 1 : 4 до 6 : 1. Толщина синтезируемых покрытий составляла не менее 1 мм. Температура синтеза — комнатная. В качестве материала-основы использовался электродный графит марки МПГ-6.

Изучение электрохимической активности электродных материалов проводили в растворах H_2SO_4 в интервале концентраций 0,1—1 моль/дм³. Электрохимические измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата IPC-Pro M и комплекта программного обеспечения аналогично [4]. Определение озона осуществляли йодометрическим методом.

Микрофотографии образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201.

Для определения оптимальных условий электрохимического синтеза оксидных покрытий, а также установления зависимости выхода по току озона от параметров электролиза был использован некомпозиционный трехфакторный план второго порядка Бокса-Бенкина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения состава электролита, обеспечивающего получение композиции на основе $\text{PbO}_2\text{—SnO}_2$, были получены циклические поляризационные кривые на графите МПГ-6. Анализ поляризационных кривых, приведенных на рис. 1, показал, что активный процесс на графите в электролите без добавления $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ наблюдается при потенциалах положительнее 1,6 В и характеризуется анодным пиком при потенциале 2 В. Это обусловлено образованием на поверхности графита диоксида свинца по реакции



Добавление в электролит $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ приводит к смещению начала активного анодного процесса и пика тока в сторону более электроотрицательных значений потенциалов. Увеличение концентрации ионов Sn^{2+} приводит к более интенсивному смещению поляризационной кривой в электроотрицательную сторону. Это свидетельствует о возможном совместном осаждении PbO_2 и SnO_2 .

Наиболее качественные активные анодные покрытия были получены из совместного электролита при соотношении компонентов $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Sn}^{2+}} = 1 : 1$. Они имели относительно гладкую поверхность, хорошее сцепление с основой, множество пор, которые образовались ввиду активного выделения кислорода в процессе осаждения (рис. 2).

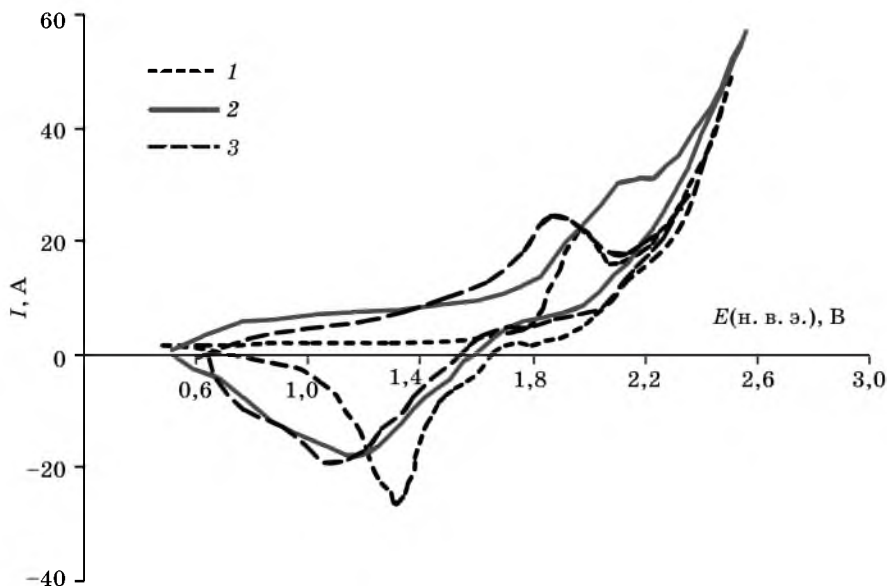


Рис. 1. Циклические поляризационные кривые в растворе для синтеза активного покрытия на основе композиции $\text{PbO}_2\text{—SnO}_2$ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с:

1 — в растворе, не содержащем Sn^{2+} ; 2 — при мольном соотношении $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Sn}^{2+}} = 3 : 1$; 3 — при мольном соотношении $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Sn}^{2+}} = 1 : 1$



Рис. 2. Микрофотография анодного покрытия $\text{PbO}_2\text{—SnO}_2$, осажденного из электролита при соотношении $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{Sn}^{2+}} = 1 : 1$

По данным химического анализа поверхности активного покрытия, олово включается в его состав в количестве от 2 до 3 ат. %. Состав осаждаемого PbO_2 соответствовал PbO_{2-x} , где $x = 0,27 \div 0,30$, что в большей степени подходит β -модификации диоксида свинца.

Исследование активности полученных анодных материалов проводили применительно к реакции образования озона в растворах серной кислоты различной концентрации. На рис. 3 представлены анодные поляризационные кривые $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электрода в растворах серной кислоты.

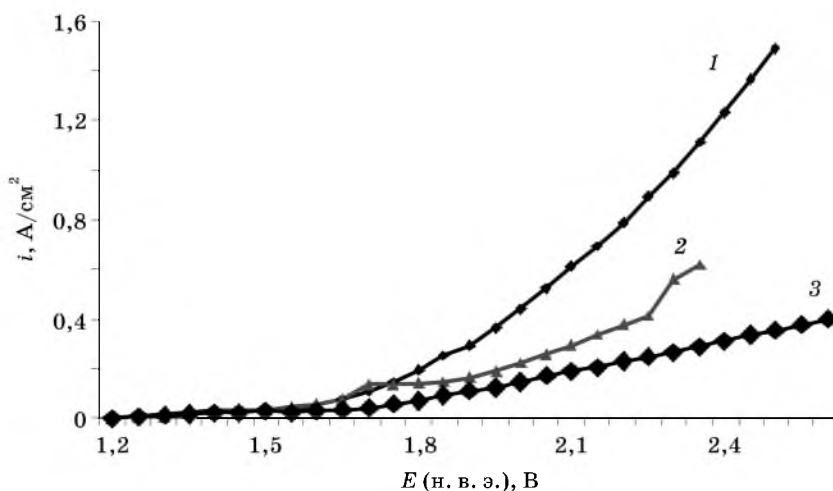
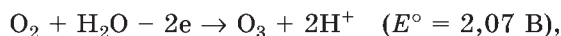


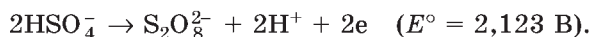
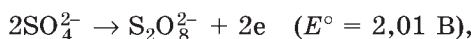
Рис. 3. Потенциостатические кривые $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электрода в растворах H_2SO_4 :
1 — 1M H_2SO_4 ; 2 — 0,5M H_2SO_4 ; 3 — 0,25M H_2SO_4

Из рис. 3 можно сделать вывод о том, что основные процессы во всех трех растворах протекают положительнее потенциала 1,5 В, что соответствует процессу выделения кислорода ($E^\circ = 1,23$ В). Наибольшую активность электрод проявляет в 1М растворе H₂SO₄.

Участок поляризационной кривой отрицательнее 1,7 В характеризуется небольшими анодными токами и обусловлен началом образования кислорода и адсорбированных кислородосодержащих частиц на поверхности. В области потенциалов 1,7—2,1 В наблюдается область пассивации, где возможна адсорбция на поверхности серосодержащих радикалов $\bullet\text{HSO}_4$ и $\bullet\text{SO}_4$. В области положительнее 2,1 В возможно выделение озона:



а также протекание следующих процессов:



На рис. 4 представлены зависимости выхода по току озона от потенциала на синтезированном электроде с активным покрытием из PbO₂—SnO₂ при комнатной температуре. Наибольший выход по току (ВТ) составил 1—2 %. Это значительно ниже, чем на PbO₂-электроде [2], однако необходимо подчеркнуть повышенную коррозионную устойчивость электродов PbO₂—SnO₂ и стабильность их характеристик при работе в окислительной среде. Следует отметить, что в обоих случаях имеется общая закономерность протекания анодного процесса синтеза озона, обнаруженная ранее для «чистого» PbO₂-электрода [4]. Так, на зависимостях ВТ — потенциал электрода можно наблюдать две области потенциалов, в которых выход по току O₃ имеет максимальное значение: 2,4—2,5 В и положительнее 2,8 В. Данные области потенциалов обусловлены, как указано в работе [4], различным механизмом обра-

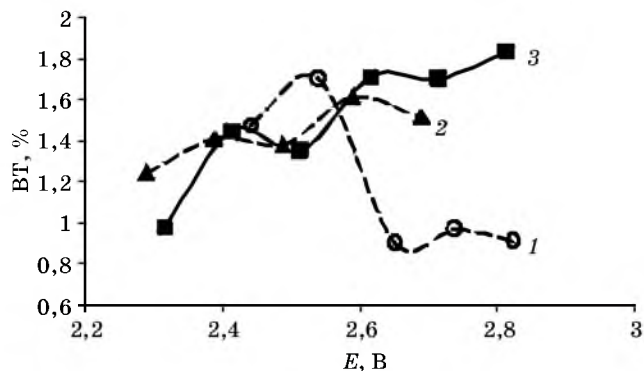


Рис. 4. Зависимость выхода по току (ВТ) озона от анодного потенциала PbO₂/SnO₂-электрода в растворах серной кислоты с концентрацией, моль/дм³: 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 2,0

зования озона. Предполагается, что в области потенциалов 2,4—2,5 В озон образуется при разряде молекул воды, а в области более электроположительных потенциалов в образовании озона принимают участие также адсорбированные радикалы $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{HSO}_4$.

В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при потенциалах 2,4—2,5 В выход по току O_3 возрастает с уменьшением концентрации H_2SO_4 , а максимум ВТ сдвигается в сторону менее положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов положительнее 2,8 В эффективность образования озона возрастает с ростом концентрации H_2SO_4 в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности. Таким образом, ВТ озона является результатом возрастания поверхностной концентрации анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность синтеза анодных материалов на основе диоксидов свинца и олова путем совместного анодного осаждения. Показано, что данные анодные материалы позволяют получать озон выходом по току 2 % при комнатной температуре и отличаются повышенной коррозионной устойчивостью и стабильностью характеристик при эксплуатации в растворах, содержащих окислитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlov D., Monahov B. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 3616—36291.
2. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 289—292.
3. Mohd Y., Pletcher D. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. D97—D102.
4. Черник А. А., Жарский И. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 4. С. 387—392.
5. Yeo I-H., Johnson D. C. // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. P. 1973—1977.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

А. В. КОБЕЦ, Т. Н. ВОРОБЬЕВА,
Д. В. ШУМСКИЙ

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Sn(II) , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОРГАНО-ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ

Пленки на основе кислородных соединений олова (SnO_2 и SnO) вызывают повышенный интерес в связи с возможностью их применения в оптике, оптоэлектронике, электронной промышленности, при изготовлении газочувствительных сенсоров. Такие системы можно получать вакуумным напылением [1], окислением тонких слоев металла [2], плазмохимическими методами [3],

пиролизом соединений Sn(II) [4] и Sn(IV) [5], золь-гель методом [6—7]. Преимуществами последнего метода является простота получения пленок, их низкая стоимость, возможность контроля состава и структуры получаемых пленок в весьма широких пределах.

Наноструктурированные пленки на основе оксосоединений Sn(II) с примесью Sn(IV), полученные из водных растворов SnCl_2 , давно применяются для нанесения палладиевого катализатора на поверхность диэлектриков с целью химического осаждения пленок металлов из растворов, поскольку Sn(II) восстанавливает адсорбированные ионы Pd^{2+} [8]. Тем не менее, восстановительная способность Sn(II) в водных растворах SnCl_2 и полученных из них пленках нестабильна во времени из-за окисления Sn(II) кислородом воздуха, а также протекания в объеме растворов процессов гидролиза и образования коллоидных частиц, их коагуляции и седиментации [9]. Концентрация и размеры частиц палладиевого катализатора, а следовательно, и его активность и, соответственно, скорость осаждения и качество пленок осажденных металлов определяются структурой и толщиной пленок гидроксосоединений олова, соотношением и природой соединений Sn(II) и Sn(IV) и сильно зависят от химической природы и морфологии поверхности подложки, от характера протекания процессов адсорбции соединений олова из Sn(II)-содержащих растворов [10]. Требование получать наноструктурированные островковые пленки с одинаковыми размерами островков, имеющие хорошую адгезию к подложкам и обеспечивающие равномерное распределение монодисперсных частиц палладиевого катализатора, сильно ограничивает химическую природу и морфологию последних.

Использование неводных сред для растворения солей олова и связывания Sn(II) в комплексные соединения с молекулами растворителя должно способствовать замедлению процессов гидролиза и окисления. Управляемый синтез пленок оксидов металлов золь-гель методом с применением органических растворителей, содержащих малое количество воды, позволяет регулировать структуру, толщину и, соответственно, свойства пленок.

Известно, что в некоторых случаях этанольные растворы SnCl_2 используются для получения пленок SnO_2 методом пиролиза [4, 5] или золь-гель методом [6, 7] с последующим окислением Sn(II) до Sn(IV). Сведений о применении орга-но-водных золь-гель соединений Sn(II) для осаждения пленок металлов на диэлектрики не имеется.

Целью данного исследования была разработка золь-гель метода получения пленок оксосоединений Sn(II), изучение их состава, структуры и восстановительных свойств, выявление возможности использования пленок в процессах химического осаждения металлических покрытий на стекло — трудно металлизированный стандартными способами диэлектрик с гладкой поверхностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок оловосодержащих соединений были синтезированы орга-но-водные золи (табл. 1). Золь № 1, используемый для получения пленок гидроксосоединений Sn(II), был получен растворением 0,11 моль SnCl_2 в 1 дм³ изо-пропанола, содержащего 0,11 моль HCl и 0,6 моль/дм³ H_2O . Золи № 2, 3, 4 содержали смесь изо-пропанола в объемном отношении с аце-

тоном 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5 соответственно. Размеры частиц в золях исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO 906 E с использованием коллодиевых пленок-подложек.

Пленки соединений олова получали методом полива органо-водных золей на стеклянные подложки с использованием центрифуги (скорость вращения 700—3000 об/мин). В данной статье приведены данные об однослойных пленках, хотя количество поливов может варьироваться.

Восстановительную способность пленок по отношению к ионам палладия, определяющую их использование в процессах химического осаждения металлов из растворов, изучали методом денситометрии, принятым в области научной фотографии. Для этого на пленках формировали палладиевый катализатор обработкой в подкисленном $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ растворе PdCl₂ и получали пленки никеля из слабокислого ацетатного гипофосфитного раствора химического осаждения при температуре 40 ± 2 °С. Оптическую плотность покрытий в зависимости от состава пленкообразующих золей, длительности их хранения, длительности экспонирования изучали в проходящем свете на приборе Betalog 150.

Для изучения фотохимических превращений в пленках соединений Sn(II) их экспонировали через кварцевый фотошаблон полным спектром ртутной лампы ДРТ 1000 в течение 3—20 мин. После экспонирования пленки обрабатывали в растворах PdCl₂ и химического осаждения никеля.

Структуру поверхности образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO 1420 и сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Molecular Force Probe 1D AFM. Толщину полученных пленок измеряли рентгено-флуоресцентным методом на спектрометре XRF 400 и гравиметрически по изменению массы образцов в процессе осаждения металла.

Фазовый и химический состав пленок изучали методами высокорезающей рентгенографии на приборе XRD Bruker AXS: D8 ADVANCE (источник излучения CuK_α) и инфракрасной спектроскопии на спектрометре AVATAR 330 в области длин волн 400—4000 см⁻¹ на медной подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате контролируемого гидролиза в объеме синтезированных органо-водных растворов происходит формирование коллоидных частиц соединений Sn (рис. 1). По данным ПЭМ, более 55 % частиц, формирующихся в объеме всех изученных растворов (рис. 1), имеют размеры, не превышающие 5 нм. Средний размер частиц составляет 8 нм при максимальном размере 20 нм.

Эти золи отличаются высокой стабильностью к коагуляции и седиментации частиц, обладают восстановительной способностью по отношению к ионам палладия, о чем свидетельствует моментальное окрашивание раствора в красно-малиновый цвет при добавлении к золю раствора PdCl₂. В оптическом спектре органо-водных растворов SnCl₂ наблюдается широкая полоса поглощения с длинноволновым краем при $\lambda = 320$ нм.

При поливе органо-водных золей на поверхность стекла формируются равномерные пленки соединений олова толщиной 8—16 нм, причем при одинаковых условиях нанесения толщина слоя зависит от состава раствора и в основном определяется его вязкостью (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость толщины пленок соединений Sn от состава раствора

Раствор	SnCl ₂ , моль/дм ³	HCl, моль/дм ³	H ₂ O, моль/дм ³	Состав растворителя, об. %		Толщина пленки, нм	Вязкость раствора, ×10 ³ Па·с
				C ₃ H ₇ OH	(CH ₃) ₂ CO		
1	0,11	0,11	0,6	100	0	16	4,1
2				90	10	12	3,8
3				70	30	10	1,9
4				50	50	8	1,5

СЭМ-исследования структуры полученных пленок соединений Sn(II) показали наличие у них чрезвычайно гладкой поверхности. По данным АСМ, среднеарифметический размер шероховатости (R_a) не превышает 0,3 нм (рис. 2, а). Экспонирование образцов приводит к формированию слабовыраженной нанопористой структуры, где размеры элементов рельефа не превышают 30—50 нм. Одновременно происходит уменьшение R_a образцов до 0,18 нм (рис 2, б). Это можно объяснить частичным испарением растворителя, в результате чего может происходить формирование ксерогеля и некоторое сокращение удельной поверхности. Прогревание пленки при 120 °С в течение 15 мин с последующим прокаливанием образца при 400 °С в течение 1 часа приводит к формированию нанопористой структуры с порами размером 25—30 нм. Средняя шероховатость таких пленок (R_a) составляет 0,30 нм (рис 2, в). Скорее всего, формирование такой структуры при термической обработке пленок соединений Sn(II) связано с практически полным удалением присут-

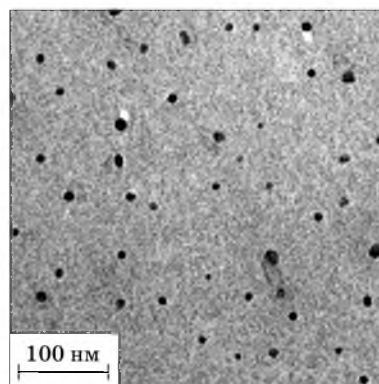
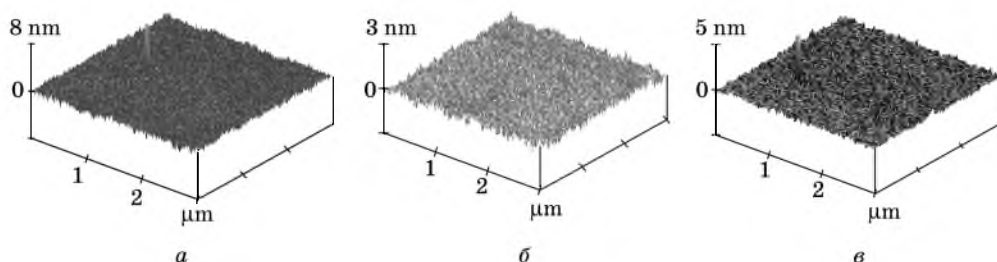
Рис. 1. ПЭМ-фотография частиц, формирующихся в органо-водных растворах SnCl₂

Рис. 2. АСМ-фотографии поверхности тонких пленок соединений олова (раствор 1):
а — свежеполученная однослойная пленка; б — пленка экспонированная УФ;
в — пленка, прокаленная при 400 °С в течение 1 ч

вующего в образцах растворителя, что, однако, не оказывает значительного влияния на рельеф поверхности. Следует отметить, что при термической обработке не происходит заметного растрескивания образцов.

Рентгенофазовое исследование полученных пленок не выявило присутствия явных рефлексов кристаллических фаз соединений. На рентгенограммах свежеприготовленных образцов, пленок, прогретых в течение 15 мин при 120 °С или прокаленных при 400 °С в течение 1 ч наблюдаются широкие гало в интервале 25—43 и 48—55 2 θ град. Ввиду того что в этих областях находятся рефлексы таких фаз, как SnO, Sn₂O₃ и Sn₅O₆ [11], можно сделать предположение, что пленки включают кислородсодержащие соединения олова сложного состава и имеют дефектную структуру или являются рентгеноаморфными.

На всех полученных ИК-спектрах имеется очень широкая полоса (3700—3000 см⁻¹) колебаний ОН-связи (рис. 3, табл. 2). Это затрудняет выявление отдельных колебаний, но свидетельствует

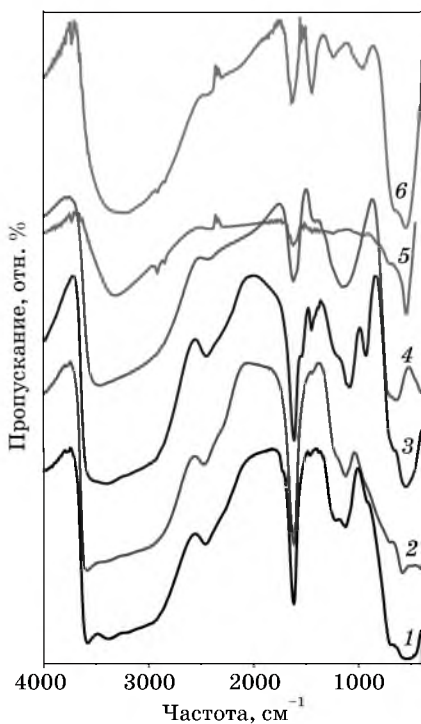


Рис. 3. ИК-спектры пленок, полученных из раствора 1 (1—4) и специально синтезированных SnO · H₂O (5) и SnO₂ · nH₂O (6):

1 — свежеприготовленная пленка, 2 — свежеприготовленная пленка после облучения УФ, 3 — пленка после прогрева при 120 °С, 4 — пленка, хранившаяся в течение 140 сут

либо о присутствии большого количества ОН-групп в различном химическом окружении, либо об образовании водородных связей. Слабая полоса валентных колебаний СН практически незаметная на спектрах, проявляется плечом полосы колебаний ОН и изменяет ее форму. Совместное проявление во всех спектрах пленок, полученных из органических растворов, колебаний с частотами 1150—1100 см⁻¹ (δ -С—О во вторичных спиртах [12]) и 3000—2800 см⁻¹ (ν -СН) свидетельствует о присутствии в пленках *изо*-пропанола, который может входить в их состав как связанным в комплексные соединения, так и в адсорбированном виде, либо в виде включений растворителя в матрицу геля. Малоинтенсивная полоса поглощения (1730—1710 см⁻¹), принадлежащая карбонильным соединениям, присутствует только в спектре свежеприготовленных пленок (рис. 3, 1). Наличие в спектрах ацетона может быть связано с окислением *изо*-пропанола, которое катализируется Sn(II) в присутствии воды [17].

Широкая полоса поглощения в области 950—400 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в составе свежеприготовленных пленок соединений олова, как Sn(II), так и Sn(IV).

Экспонирование свежеприготовленных пленок в течение 15 мин (рис. 3, 2) приводит к уменьшению интенсивности полосы

Таблица 2

Полосы поглощения в ИК-спектрах пленок, полученных из раствора № 1
и синтезированных образцов $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Отнесение полос	Положение полос в спектре, см ⁻¹ и интенсивность						Литера- тура
	Пленки, полученные из золя № 1				SnO · nH ₂ O	SnO ₂ · nH ₂ O	
	свежеприго- товленная	экспони- рованная	прогретая, 120 °С	хранив- шаяся 140 сут			
ν (ОН _{своб})	3700— 3500 ос	3700— 3500 ос	3670— 3500 ос	3650— 3500 ос	—	—	[6], [12], [13]
ν (ОН)	3500— 3200 ос	3500— 3200 ос	3500— 3200 ос	3500— 3200 ос	3500— 3200 ос	3500— 3200 ос	
ν (CH) CH ₃	3000— 2900 сл	3000— 2900 сл	3000— 2900 сл	3000— 2900 сл	—	—	
ν (C=O) кетоны	1730— 1710 сл	—	—	—	—	—	
ν (C=O) COOH	—	1780— 1750 осл	1770— 1750 сл	1760— 1740 сл	—	—	
δ (НОН)	1630— 1600 с	1670— 1570 с	1650— 1590 с	1650— 1600 ср	1670— 1600 сл	1680— 1580 ср	[6], [14]
δ (ОН) COOH	—	—	1560— 1535 сл	1590— 1560 ср	—	—	[6]
δ (Sn— ОН) терминаль- ные	1270— 1200 ср	1250— 1200 ср	1240— 1200 ср	1280— 1260 сл	1260— 1230 сл	1260— 1230 ср	[15], [16]
δ (C—O) втор. спирты	1150— 1100 ср	1150— 1100 ср	1150— 1100 ср	1150— 1100 ср	—	—	[12], [13]
δ (Sn—ОН) мостиковые	900— 930 сл	960— 945 ср	950— 920 ср	—	965— 950 сл	970— 955 ср	[15], [16]
δ (OSnO) SnO · nH ₂ O	715— 680 ос, 540— 545 ос	720— 690 ос, 620— 560 ос	710— 680 ср, 560— 520 ос	715— 700 ос, 540— 545 с	715— 680 ос 540— 545 ос	—	[7], [16]
δ (OSnO) SnO ₂ · nH ₂ O	660— 650 ос, 555— 550 ос	660— 650 ос, 555— 550 ос	670— 650 с	650— 630 ос, 555— 550 с	—	660— 650 ос, 555— 550 ос	[6], [7], [13], [16]

Примечание. Интенсивности полос: ос — очень сильная, с — сильная, ср — сред-
няя, сл — слабая, осл — очень слабая.

поглощения при 690—720 см⁻¹, что может свидетельствовать о снижении ко-
личества OH-групп, связанных с Sn(II). Одновременно происходит увеличе-
ние интенсивности полосы при 945—960 см⁻¹, которую относят к колеба-
ниям мостиковых групп OH [16], что свидетельствует об образовании оловых

связей между атомами олова и начальной стадии формирования связей Sn—O—Sn . Полоса при $540\text{—}555\text{ см}^{-1}$ при экспонировании пленок смещается в область больших частот (до $560\text{—}620\text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать о частичном превращении Sn(II) в Sn(IV) .

После прогрева свежеполученных пленок при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3, 3) в спектрах появляются полосы, принадлежащие карбоксильным группам либо карбоксилатам [6]. Кроме того, происходит выделение заметной полосы колебания оловых связей при $950\text{—}920\text{ см}^{-1}$. В области $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ происходит выделение полос поглощения O—Sn—O для SnO_2 ($620\text{—}670\text{ см}^{-1}$) и SnO ($600\text{—}520\text{ см}^{-1}$), причем в данном образце, согласно спектрам, количество Sn(II) больше, чем Sn(IV) .

Хранение пленок в течение 140 суток (образец № 4) приводит к уменьшению интенсивности полосы деформационных колебаний H_2O при $1600\text{—}1650\text{ см}^{-1}$, проявлению колебаний карбоксильной группы. В области $750\text{—}400\text{ см}^{-1}$ происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения O—Sn—O для Sn(II) , что проявляется в расщеплении полосы и свидетельствует о преобладании в данном образце Sn(IV) .

Следует особо подчеркнуть, что ни одна из описанных обработок пленок не приводит к полному удалению изо-пропанола. Об этом свидетельствуют полосы поглощения при $1150\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ и скрытая полоса при $3000\text{—}2600\text{ см}^{-1}$. Проявление в спектрах карбонильных и карбоксильных соединений может объясняться окислением изо-пропанола, катализируемого соединениями олова в присутствии воды [17].

Спектры пленок соединений олова, полученные из растворов № 2—4 аналогичны спектрам, полученным из раствора № 1 (отличаясь большей интенсивностью линий), принадлежащим карбонильным соединениям.

Таким образом, анализ ИК-спектров полученных образцов позволяет сделать вывод о том, что в состав пленок, полученных из органо-водных золей, входят оксо-гидроксосоединения Sn(II) и Sn(IV) , а также изо-пропанол, следовые количества ацетона и карбоновых кислот, которые могут являться продуктами каталитического окисления изо-пропанола [17]. При прогреве, хранении и УФ-облучении пленок соединений олова происходит сшивание OH- групп, связанных с атомами олова, с формированием оловых связей. Присутствие в составе пленок органических соединений может препятствовать формированию кристаллической структуры.

Восстановительную способность пленок соединений олова изучали по их активности в процессах формирования частиц палладиевого катализатора и химического осаждения никеля. Выявлено, что последовательная обработка свежеприготовленных пленок соединений олова (хранившихся менее 4 ч) в растворах PdCl_2 и растворах химического осаждения никеля приводит к формированию пленок никеля. Скорость их осаждения зависит от состава органо-водных золей и повышается при увеличении содержания ацетона до $10\text{—}50\text{ об. } \%$ в пленкообразующем золе (рис. 4).

Осажденные пленки никеля имеют разный внешний вид и микроструктуру в зависимости от состава и длительности хранения золей соединений олова. Сильно поглощающие бархатисто-черные пленки никеля осаждаются при использовании золя № 4 независимо от сроков его хранения, а также золей № 2 и 3 после их хранения более 14 суток. Блестящие или матовые свет-

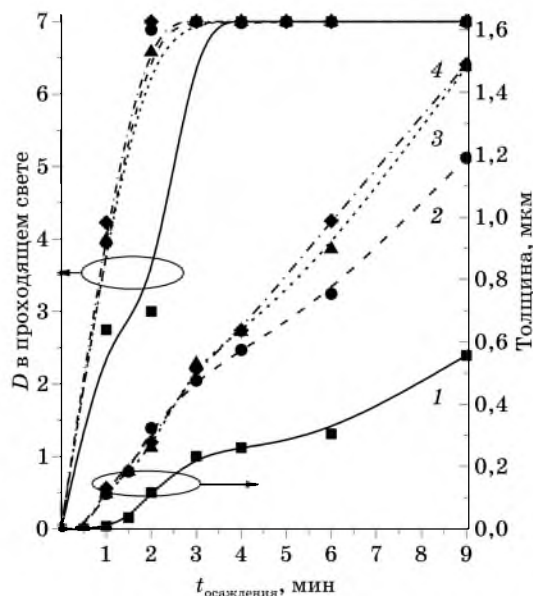


Рис. 4. Зависимость толщины и оптической плотности пленок никеля от времени осаждения металла на свежеполученных пленках соединений Sn(II).

Номера кривых 1—4 соответствуют номерам растворов в таблице 1

ло-серые пленки никеля осаждаются в случае использования золя № 1 независимо от длительности его хранения и при использовании свежеприготовленных золей № 2 и 3.

Отличительной особенностью полученных пленок никеля является их повышенная адгезия к подложке (стекло) по сравнению с адгезией пленок никеля, получаемых при использовании водных растворов SnCl_2 . Так, максимальная толщина пленок никеля, после которой происходит их отслаивание от стекла, в зависимости от содержания в пленкообразующих золях ацетона составляет 1,5—4,0 мкм, тогда как при использовании водных растворов эта толщина не превышает 0,5 мкм. Также следует отметить, что скорость химического осаждения никеля на стекло после нанесения пленок соединений олова из органо-водных золей и их обработки в растворе PdCl_2 превышает скорость осаждения никеля на стекла, обработанные в водных растворах SnCl_2 , в 5—10 раз [18]. Так, при обработке стекла водными растворами SnCl_2 после осаждения никеля в течение 3 мин толщина покрытия составляет всего 0,06—0,1 мкм, в то время как получение пленок соединений олова из органо-водных растворов позволяет осадить за то же время пленку никеля толщиной 0,23—0,65 мкм.

Нами выявлено, что восстановительные свойства пленок соединений Sn(II) проявляются по отношению не только к адсорбированным ионам палладия, но и к кислороду воздуха, что согласуется с литературными данными

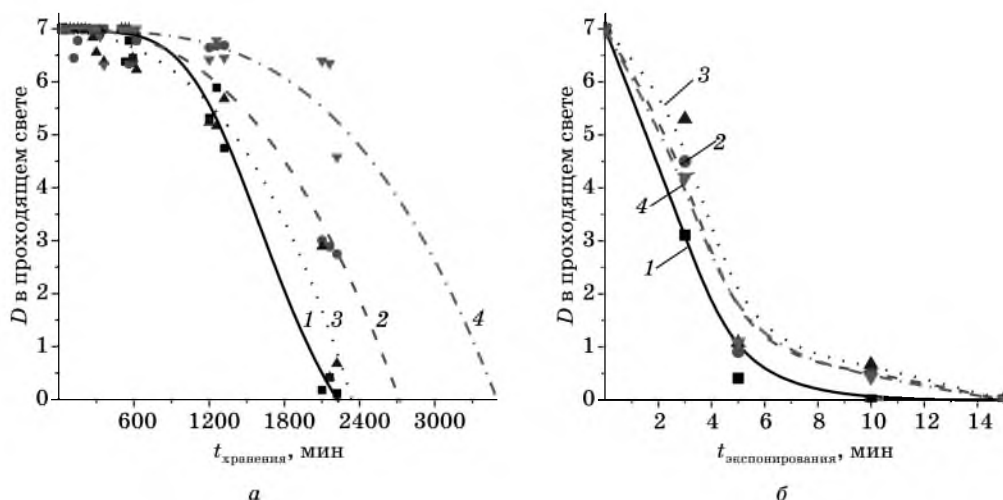


Рис. 5. Оптическая плотность никеля, осажденного в течение 3 мин на стекло, покрытое пленками соединений олова в зависимости от времени хранения пленок (а) и времени экспонирования образцов (б).
Номера кривых соответствуют номерам зольей в табл. 1

относительно SnCl_2 -содержащих систем [9, 10, 17]. В результате окисления Sn(II) теряется способность к генерированию палладиевого катализатора. Характерной особенностью пленок, полученных из органо-водных зольей, является их более высокая устойчивость к окислению на воздухе по сравнению с пленками из водных зольей. Так, хранение в течение 60 мин пленок гидроксохлоридов Sn(II) , полученных из водных растворов, приводит к потере каталитической активности поверхности в процессах химического осаждения никеля. Пленки, полученные из органо-водных зольей, наполовину теряют способность формировать после палладиевой активации никелевые покрытия только через 300 мин хранения (рис. 5).

Важнейшим свойством пленок гидроксохлоридов Sn(II) , полученных из водных растворов, является способность к резкому ускорению окисления кислородом воздуха под действием УФ-облучения. Именно эта способность положена в основу фотохимических процессов активации для получения металлических изображений без использования пленок органических фоторезистов. Пленки соединений Sn(II) , полученные по предложенной в данной работе методике, также характеризуются аналогичной способностью к фотостимулированному окислению. Она проявляется в потере каталитической активности по отношению к осаждению пленок никеля из растворов на экспонированных УФ-излучением участках (рис. 5, вставка). Облучения Sn(II) -содержащих пленок в течение 10—15 мин достаточно для потери способности к генерированию частиц палладия и осаждению никеля. Энергия падающего излучения при этом составляет 9—14 Дж/см², что близко к чувствительности пленок, формирующихся из водных растворов SnCl_2 . Наименьшие экспозиции требуются для пленок, осажденных из раствора № 1.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика синтеза стабильных органо-водных золей кислородсодержащих соединений Sn(II) с использованием *изо*-пропанола и его смесей с ацетоном.

2. Показано, что эти органо-водные золи пригодны для получения пленок толщиной 8—16 нм, способных восстанавливать Pd^{2+} с формированием наночастиц, каталитически активных в процессах химического осаждения никеля из растворов.

3. Установлено, что Sn(II) в пленках, полученных из органо-водных золей, подвергается окислению кислородом воздуха, медленно протекающему при старении пленок и ускоряющемуся в 50—100 раз под действием УФ-излучения. Последнее важно для получения токопроводящих рисунков без использования фоторезистов.

4. Выявлены преимущества пленок соединений Sn(II), полученных из органо-водных золей, по сравнению с пленками, сформированными из водных растворов SnCl_2 , к которым относятся: повышенная адгезия пленок к подложкам с гладкой поверхностью (например, стекло), что обеспечивает увеличение предельной толщины осаждаемых на них пленок никеля; повышение стабильности к окислению кислородом воздуха при хранении как пленок, так и растворов.

5. Установлено, что в состав пленок, полученных из органо-водных золей, входят *изо*-пропанол и ацетон, прочно удерживаемые при хранении и прогреве пленок. Данные факты указывают на возможное связывание органических растворителей атомами олова в координационные соединения, благодаря которому пленки имеют повышенную стабильность к окислению кислородом воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim I. H., Ko J. H., Kim D. et al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 2475—2480.
2. Бестаев М. В., Димитров Д. Ц., Ильин А. Ю. и др. // Физ. и техн. полупроводн. 1998. Т. 32. С. 654—657.
3. Chen K.-S., Li M.-S., Wu H.-M. et al. // Surf. & Coat. Technol. 2006. Vol. 200. P. 3270—3277.
4. Elangovan E., Ramamurthi K. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 231—236.
5. Sumangala D. A., Vaidyan V. K., Manoj P. K. // Mat. Chem. and Phys. 2005. Vol. 93. P. 194—201.
6. Horvath E., Kristof J., Nasser H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 242. P. 13—20.
7. Senguttuvan T. D., Malhotra L. K. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 289. P. 22—28.
9. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. 3-е изд. Л. : Химия, 1985. 144 с.
10. Рева О. В., Воробьева Т. Н. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 5. С. 718—723.
11. Powder Diffraction File. JcpDS. Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, PA, USA, 1989.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Под ред. Д. Н. Шигорина. М. : Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практ. руководство. М. : Мир, 1965. 219 с.
14. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.

15. Huang B. X., Tornatore P., Li Y. S. // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 46. P. 671—679.
16. Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F. // *Catal. Today*. 2001. Vol. 70. P. 139—154.
17. Захаров И. В., Красевич Е. И., Шилов А. Е., Штейнман А. А. // *Кинетика и катализ*. 1975. Т. XVI, № 5. С. 1151—1157.
18. Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н. // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 107—112.*

УДК 372.016:54

А. И. БОРИЧЕВСКИЙ, Н. М. ГОЛУБ

АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ДИОКСОЦИКЛОАЛКАНОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Вопросы трансформации ацеталей представляют интерес с точки зрения их вероятных превращений в биологических системах в составе лекарственных и биологически активных соединений природного происхождения. Теоретические исследования, направленные на разработку методов синтеза функциональных ациклических соединений заданного строения расщеплением кислородсодержащих 1,3-дигетероциклоалканов являются актуальными, поскольку широкое внедрение в промышленное производство циклических ацеталей и процессов, основанных на их химической переработке, в определенной степени сдерживается недостаточностью знаний об их химических свойствах и механизмах гетеролитических превращений.

При изучении свойств и превращений кислородсодержащих дигетероциклических соединений большую роль имеет анализ предреакционных состояний — оксониевых или алкоксикарбениевых катионов. Квантово-химические расчеты в сочетании с данными, полученными физико-химическими методами и синтетическим путем, позволяют наиболее близко подойти к глубокому пониманию явления и установить последовательность событий, происходящих в ходе химического взаимодействия.

К настоящему времени накоплен значительный теоретический и фактический материал о химических свойствах 1,3-диоксациклоалканов и о механизмах реакций гидролиза этих соединений в кислой среде. Считается, что кислотно-катализируемый гидролиз циклических ацеталей протекает легко с разбавленными кислотами при комнатной температуре (рис. 1) [1].

На первой стадии происходит протонирование 1,3-диоксациклоалкана, приводящее к образованию оксониевого катиона (1), на второй стадии гетеролитический разрыв углерод-кислородной связи приводит образованию алкоксикарбениевого катиона (2). Дальнейшие превращения катиона (2) осуществляются посредством взаимодействия с нуклеофилом. Последующее депротонирование приводит к несимметричному ацеталю или его аналогам, которые фактически являются продуктами гидролиза, однако выделить их удается только в исключительных случаях [2]. Вследствие высокой реакци-

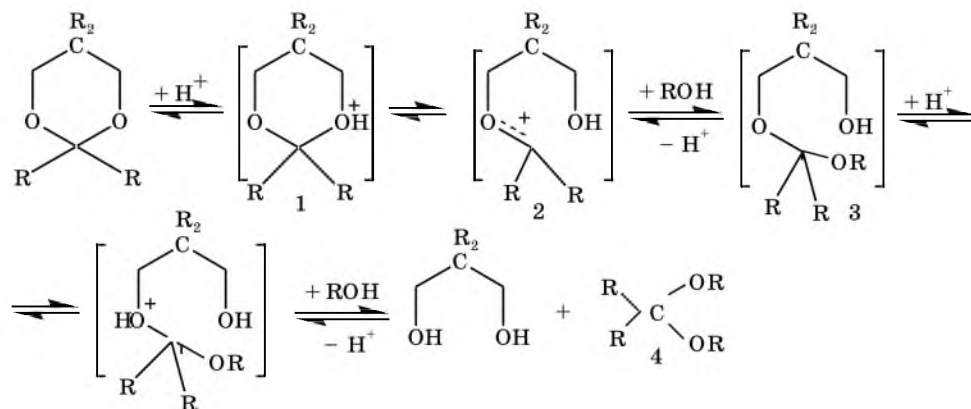


Рис. 1. Схема кислотного гидролиза циклических ацеталей, где $R - H, CH_3$

онной способности соединение (3) гидролизуются, образуя диол и карбонильное соединение или его производное (4).

Данный механизм предложен на основании кинетических исследований и изучения УФ-спектров [3, 4]. Однако квантово-химические расчеты приводят к выводу о невозможности образования алкоксикарбениевых ионов из оксониевых в реакциях гидролиза ацеталей [5], поэтому вопрос о механизме реакции и ионах, образующихся в результате кислотного гидролиза циклических ацеталей, требует более детального изучения.

Оксониевые и алкоксикарбениевые катионы, образующиеся при кислотном гидролизе 1,3-диоксанов, были зафиксированы в HSO_3F при температурах от -70 до -20 °C [6, 7].

На основании экспериментальных данных [6, 7] была предложена следующая схема кислотного гидролиза симметрично и несимметрично замещенных циклических ацеталей (рис. 2).

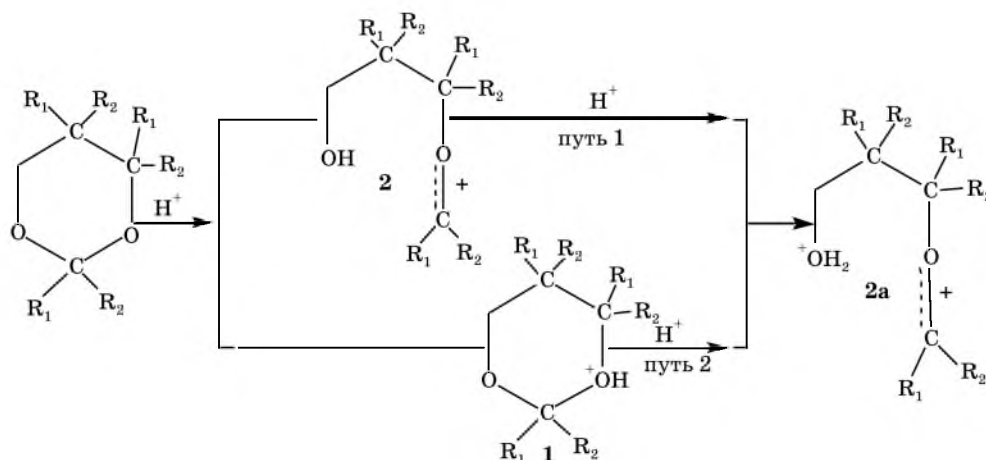


Рис. 2. Схема кислотного гидролиза циклических ацеталей

В исследуемых растворах, содержащих замещенные 1,3-диоксаны в $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$, экспериментальными методами (ПМП) в незначительных количествах удалось зафиксировать диалкоксикарбениевые катионы (**5**) и дипротонированные диолы (**6**) [8, 9]. Образование димерных ионов можно пояснить тем, что образующиеся в результате кислотного гидролиза замещенных ацеталей оксониевые и алкоксикарбениевые ионы могут реагировать с присутствующими в системе нуклеофилами, возможно нуклеофильность комплексного иона $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5^-$ настолько мала, что сольватация монокациона не происходит, а нуклеофильность гидроксильной группы алкоксикарбениевого катиона достаточна для повторного протонирования (рис. 3).

Образование катионов **7** и **7a** происходит в результате взаимодействия ионов **1** или **2** с нейтральной молекулой. Дальнейшее превращение катиона **7** приводит к дикатиону **7b**, который расщепляется по двум возможным вариантам: первый — образование двух алкоксикарбениевых дикатионов **2a**; второй — образование иона **5** и диола **6** (рис. 4).

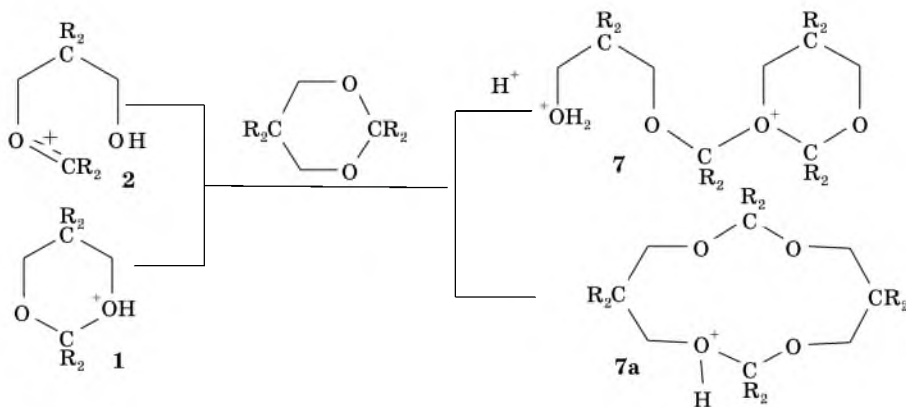


Рис. 3. Схема образования димерных ионов

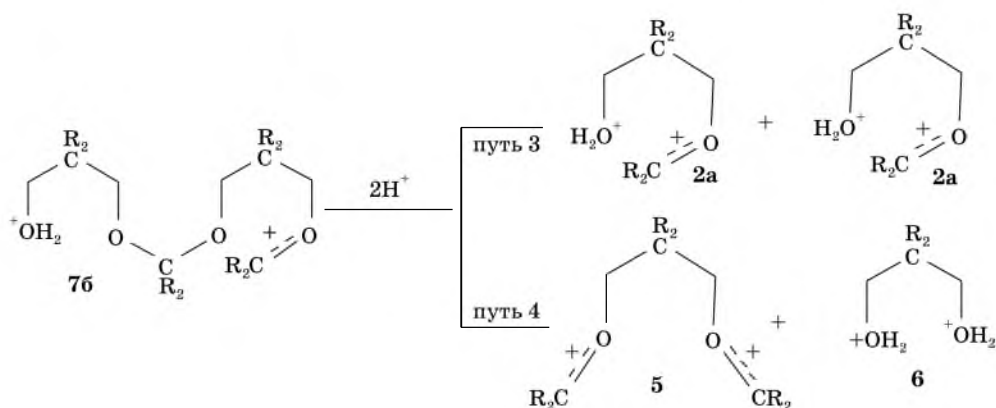


Рис. 4. Схема превращений димерных катионов

Наличие в кислотно-катализируемых реакциях в качестве продуктов диалкоксихкарбениевых и дипрототонированных диолов [9] подтверждает возможность осуществления приведенных схем реакций.

О механизме кислотного гидролиза несимметрично замещенных 1,3-диоксанов в литературе нет единого мнения. Многие авторы считают, что в диоксане с алкильными заместителями при четвертом углеродном атоме протонирование может осуществляться по ближнему к заместителю атому кислорода, но есть и противоположная точка зрения [7, 10]. Таким образом, можно предположить, что первая стадия кислотного гидролиза несимметрично замещенных циклических ацеталей протекает с расщеплением связей O_1-C_2 , C_2-O_3 , O_3-C_4 .

Монопротонирование несимметричных 1,3-диоксанов проходит по пути, аналогичному симметрично замещенным циклическим ацеталам. Однако наличие алкильных заместителей при C_4 приводит к неравномерному распределению электронной плотности в диоксановом кольце. Неподделенные электронные пары O_1 сильнее взаимодействуют с антиперипланарными им связями, что приводит к дополнительному ослаблению связи O_3-C_4 и упрочнению связи C_2-O_1 . Поэтому можно предположить, что протонирование несимметрично замещенных 1,3-диоксанов с большей вероятностью должно проходить по атому O_3 и приводить к разрыву связи C_2-O_3 либо O_3-C_4 . В пользу этого варианта схемы говорит тот факт, что экспериментальными методами были зафиксированы протонированные енолы [1].

Теоретический и фактический материал, накопленный на сегодняшний день, касается, в первую очередь, кислотно-катализируемого гидролиза. Вопросы трансформации ацеталей в щелочной среде практически не разработаны. Сведения об основном гидролизе замещенных диоксанов противоречивы: одни авторы [11] считают, что гидролиз практически не происходит; другие [12], что расщепление цикла можно осуществить только горячей щелочью; и линейные ацетали могут подвергаться гидролизу в щелочной среде при кипячении. При нуклеофильной атаке, в условиях основного гидролиза, существование атома углерода с десятиэлектронной структурой маловероятно, поэтому происходит разрыв связи $C-O$ и образование карбениевого иона [13], при этом становится возможным осуществление гидридного сдвига [14, 15].

В настоящей работе реализуется попытка теоретического обоснования расщепления ацетальной связи 1,3-диоксоциклоалканов и их производных в кислых и основных средах квантово-химическими методами.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследования осуществлялись с помощью программы Gaussian 98. Расчеты проводили с помощью квантово-химического метода DFT(B3LYP) с использованием приближения «замороженного остова». Сканирование по геометрическому параметру и внутренней координате реакции проводили методом DFT(B3LYP), оптимизацию и решение колебательной задачи — методом DFT(B3LYP). Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками. В работе использовался поляризационный базисный набор с добавлением диффузной функции s,p -типа: $6-31+G(d)$, которое необходимо для корректного описания отрицательно заряженных частиц. Состоятельность данного квантово-химического метода доказана в работе [16].

Для установления механизма взаимодействия 1,3-диоксана с протоном проводили сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) каждой из стадий механизма реакции, выявляли области нахождения стационарных точек на ППЭ (локальные минимумы и переходные состояния), затем оптимизировали их строение. По завершении оптимизации решали колебательную задачу.

Таким образом, было выявлено 4 стационарных состояния для каждого пути реакции: реагенты (1,3-диоксан + H^+), предреакционный комплекс **1a** (рис. 5), переходное состояние TS (рис. 6) и интермедиат **1b** (рис. 7), дальнейшее превращение которого приводит к образованию диола и карбонильного соединения или его производного. Строение соединений, отвечающих стационарным точкам на ППЭ реакции 1,3-диоксана с ионом водорода, было оптимизировано и для каждого из них решена колебательная задача.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Энергетические и геометрические характеристики интермедиатов и предреакционных комплексов сведены в табл. 1 и рис. 5—7. Предреакционный комплекс (рис. 5) стабилизирован электростатическим взаимодействием между двумя атомами кислорода и протоном, при этом практически не наблюдается искажений в диоксановом кольце. Напротив, в переходном состоянии наблюдается увеличение длины связи $O_1—C_2$ на 0,24 Å и уменьшение длины связи $O_3—C_2$ на 0,05 Å. Истинность переходного состояния подтверждена решением колебательной задачи: обнаруженная стационарная точка характеризуется единственной мнимой частотой равной $-267,4\text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Указанная частота отвечает смещению ядер вдоль координаты реакции. При сканировании ППЭ реакции был обнаружен интермедиат **1b** (рис. 7). Эта структура, как указывалось выше, была зафиксирована экспериментальными методами [9]. Данные, приведенные в таблице 2, получены с помощью известных уравнений статистической термодинамики. Для таких соединений, как незамещенный 1,3-диоксан, 2,5-, 5-, 4-, 4,4-замещенные 1,3-диоксаны, механизм реакции через образование оксониевого катиона более вероятен, тогда как для 2-, 2,2-, 5,5-замещенных 1,3-диоксанов кислотный гидролиз осуществляется через стадию образования алкоксикарбениевого катиона. Для 2,4-диметил-1,3-диоксана кислотный гидролиз может протекать как через стадию образования оксониевого иона, так и через стадию формирования

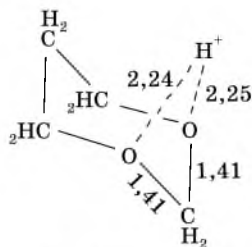


Рис. 5. Строение предреакционного комплекса (**1a**)

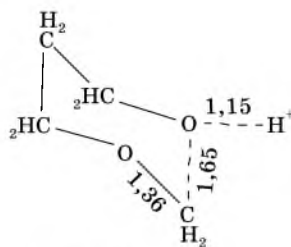


Рис. 6. Строение переходного состояния (TS)

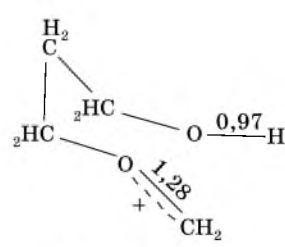


Рис. 7. Строение интермедиата (**1b**)

алкоксикарбениевого иона, на что указывают расчетные величины разности энергий между исследуемыми схемами путей реакции (табл. 2, рис. 2). Результаты квантово-химических расчетов можно объяснить стабилизацией алкильными группами положительного заряда у sp^2 -гибридизированных атомов в алкоксикарбениевом катионе, которая снижает энергию образования этих структур и энергетический барьер кислотного гидролиза для 2-замещенных диоксанов. Этот эффект не наблюдается для диоксанов, имеющих заместители в алифатической части цикла (см. табл. 2).

Вероятным маршрутом реакции является протонирование димерного катиона **7** с последующим расщеплением либо на два дикатиона **2a**; либо с образованием иона **5** и диола **6**. Анализ результатов квантово-химических расчетов (табл. 2, рис. 4) показывает, что наличие заместителя во втором положении несколько больше активизирует ацетальный фрагмент в димерном катионе, что приводит к расщеплению катиона **7**; реакция протекает по пути 3.

Таблица 1

Энергетические свойства и симметрия стационарных точек ППЭ путь I.
Метод DFT(B3LYP)/6 – 31 + G(d)

Характеристика	1,3-диоксан	H ⁺	1a	TS	1b
$E_{\text{полн}}$, кДж/моль	–1279,97	–1309,19	–2584,93	–2584,55	–1281,93
$H_{298\text{K}}^0$, кДж/моль	–1279,88	–1309,11	–2583,71	–2584,30	–1281,89
$G_{298\text{K}}^0$, кДж/моль	–1280,09	–1309,27	–2575,63	–2584,22	–1282,06
$\nu_{\text{мин}}$, см ^{–1}	—	—	—	–267,4	—
Симметрия	C ₁	—	C ₁	C ₁	C ₁

Таблица 2

Разность полных энергий начального и переходного состояний

Путь реак-ции	Величина ΔE , кДж/моль							
	1,3-диоксан	2-метил-1,3-диоксан	2,2-диметил-1,3-диоксан	5-метил-1,3-диоксан	5,5-диметил-1,3-диоксан	4-метил-1,3-диоксан	4,4-диметил-1,3-диоксан	2,5-диметил-1,3-диоксан
1	313,06	37,22	11,60	63,18	37,51	56,57	44,72	33,71
2	85,96	97,18	18,55	6,99	48,36	45,22	25,62	18,21
3	203,11	559,17	330,60	559,93	622,52	337,47	392,20	768,06
4	469,53	509,39	569,22	305,15	291,20	361,76	376,87	513,62
5	249,59	553,02	832,21	811,57	926,42	131,30	125,48	281,28
6	417,03	98,35	106,01	730,30	397,68	320,89	199,26	255,28
7	849,25	594,09	515,63	249,13	247,12	323,15	362,64	763,67
8	310,76	449,85	210,73	200,26	427,37	236,98	311,97	713,51

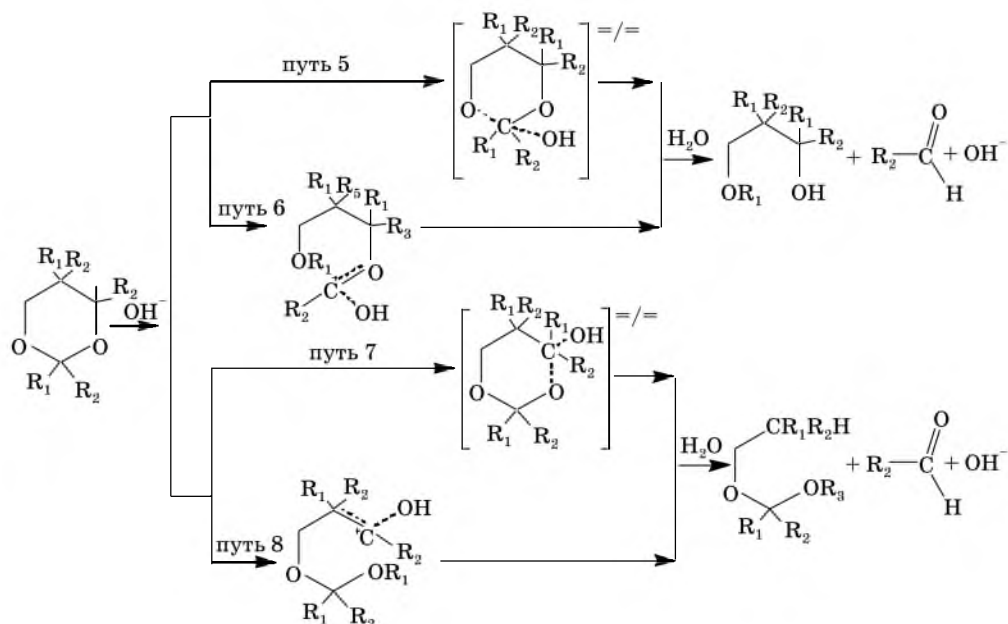


Рис. 8. Схема основного гидролиза циклических ацеталей

Это можно объяснить большим разрыхлением связи ^1O-C при наличии метильного заместителя во втором положении. При наличии заместителя в пятом положении в большей степени происходит разрыхление связи ^2O-C . Наличие алкильного заместителя в четвертом положении, по-видимому, приводит к равновероятному расщеплению связей ^1O-C и ^2O-C . Превращения, осуществляемые с образованием димерного катиона **7a**, приводят к осмолению реакционной смеси.

Схема реакции гидролиза циклических ацеталей в щелочной среде (рис. 8) составлена на основе правила Хэмонда, согласно которому электронное строение переходного состояния быстро протекающих реакций близко к строению исходных реагентов.

Анализ квантово-химических расчетов основного гидролиза (табл. 2) приводит к выводу, что образованию большинства переходных состояний соответствует очень высокая энергия, и, как следствие этого, протекание реакции по данному пути маловероятно. Вместе с тем результаты, полученные для 2-метил- и 2,2-диметил-1,3-диоксанов, дают основание считать возможным протекание щелочного гидролиза путем осуществления гидридных сдвигов в алкоксикарбениевых катионах (см. табл. 2, путь 6, рис. 8).

Для 4-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксана щелочной гидролиз осуществляется через стадию образования пентакоординированного карбениевого иона (путь 5, рис. 5), что предполагает высокую вероятность протекания реакции гидролиза по данному механизму (см. табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. Квантово-механическими методами исследован гидролиз незамещенного 1,3-диоксана, 2,5-, 5-, 4-, 4,4-замещенных 1,3-диоксанов и показано, что с наибольшей вероятностью реакция протекает через образование оксониевого катиона. В случае 2-, 2,2-, 5,5-замещенных 1,3-диоксанов кислотный гидролиз осуществляется через стадию образования алкоксикарбениевого катиона. В случае 2,4-диметил-1,3-диоксана кислотный гидролиз может протекать как через стадию образования оксониевого иона, так и через стадию образования алкоксикарбениевого иона, на что указывают расчетные величины разности ΔE между исследуемыми схемами путей реакции.

2. Высокие барьеры энергии активации не позволяют в значительной мере осуществлять протекание кислотного гидролиза через стадию образования димерных ионов.

3. Щелочной гидролиз протекает с большими энергетическими барьерами по сравнению с кислотным гидролизом, при этом наиболее вероятен механизм реакции с осуществлением гидридного сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аньок И., Барток М., Караханов Р. А. и др. // Успехи химии. 1969. Т. 39, № 1. С. 72.
2. Сафаров М. Г., Рафиков С. Р. // Исследование некоторых закономерностей метанолиза 1,3-диоксанов: ДАН СССР. 1976. Т. 226, № 6. С. 1347—1350.
3. Gordes E. H., Bull H. G. // Chem. Rev. 1974. Vol. 74, № 5. P. 581—603.
4. McClelland R., Ahmad M., Mandapilas G. // J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, № 4. P. 970—974.
5. Аникин Н. А., Яновская Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 3. С. 503—506.
6. Ахматдинов Р. Т., Кудашева И. А., Кантор Е. А. и др. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19, № 9. С. 1965—1970.
7. Наймушин А. И., Лебедев В. Л., Кантор Е. А. // АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 5. С. 1114—1116.
8. Ефремова А. И., Пономарёва Т. И., Роемберг Б. А. и др. // ДАН СССР. 1970. Т. 190, № 4. С. 872—875.
9. Ахматдинов Р. Т., Кудашева И. А., Миронов И. В. и др. // Вторая респ. науч.-техн. конф. «Химия и технология ацеталей». Уфа, 1981. С. 131.
10. Бреслер И. Г., Голуб Н. М., Ахматдинов Р. Т. и др. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 25, № 5. С. 1059—1062.
11. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М. и др. Ортоэфиры в органическом синтезе. Изд-во РГУ, 1976. 176 с.
12. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Дорофеев Г. Н. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 896—899.
13. Olah G. A., Prakash G. K., Williams R. E. Химия гиперкоординированного углерода. М., 1990. 289 с.
14. Мазитова, Е. Г., Шорников Д. В., Ключарева Е. В. и др. // Баш. хим. журн. Уфа, 2003. Т. 10, № 1. С. 79—80.
15. Farcasiu D., Horsley J. A. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102, № 15. P. 4906 — 4911.
16. Курамышев А. Х., Мельницкий И. А., Кантор Е. А. // Баш. хим. журн. Уфа, 1998. Т. 5, № 2. С. 18—24.

УДК 621.35

Т. Н. БАЙРАЧНАЯ, М. В. ВЕДЬ,
Н. Д. САХНЕНКО

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТ–ВОЛЬФРАМ И НИКЕЛЬ–ВОЛЬФРАМ

О важных функциональных характеристиках покрытий из сплавов подгруппы железа с вольфрамом и молибденом в настоящее время известно достаточно много. В 70-е гг. прошлого столетия группа под руководством А. Т. Васько выполнила значительное число исследований по электрохимии тугоплавких металлов, в частности, сплавов Co—W и Ni—W (далее — Co/Ni—W) [1, 2]; многие аспекты процессов нанесения покрытий Ni—W нашли отражение в работах, проведенных в конце 90-х научным коллективом, возглавляемым академиком НАН Республики Беларусь В. В. Свиридовым [3, 4]; в наши дни интерес к изучению упомянутых бинарных сплавов только возрастает [5—7]. Кроме перечисленного, покрытия Co/Ni—W востребованы благодаря сверхаддитивному увеличению каталитической активности сплавов в сравнении с индивидуальными сплавообразующими компонентами [8, 9]. Экспериментально доказана способность сплавов катализировать реакцию беспламенного окисления бензола, что дает основания ожидать эффективность использования покрытий Co/Ni—W для обезвреживания токсичных газовых эмиссий, например, для очистки воздуха, загрязненного автотранспортом или промышленными предприятиями, от монооксида углерода.

В предыдущих работах [10—12] нами было детально исследовано влияние режимов электроосаждения покрытий Co/Ni—W (плотности тока для стационарного электролиза, а также скважности, частоты, длительности импульса и паузы — для импульсного режима) на состав получаемых пленок и выход по току сплава. Цель данного исследования — изучение влияния природы и состава электролита на процесс электроосаждения покрытий Co/Ni—W.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия сплавами Co/Ni—W осаждали в гальваностатическом и импульсном режимах (частота 45 Гц, скважность 11, амплитуда катодной плотности тока 12,5 А/дм²) при температуре 50—60 °С из цитратного электролита (концентрация цитрата $c(\text{Cit}) = 0,10\text{—}0,30$ моль/дм³), в состав которого также входили кобальта/никеля сульфата гептагидрат ($c(\text{CoSO}_4/\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,05\text{—}0,25$ моль/дм³), натрия вольфрамата дигидрат ($c(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05\text{—}0,25$ моль/дм³), борная кислота для буферирования прикатодного слоя ($c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,40$ моль/дм³) и натрия гидроксид для достижения необходимого значения pH. Использовали составной рас-

творимый анод из кобальта/никеля и вольфрама, соотношения площадей металлов подбирали таким образом, чтобы концентрация ионов сплавобразующих элементов в рабочем растворе сохранялась постоянной. Покрывать Co—W осаждали на предварительно обработанные подложки из никрома Н80Х20, Ni—W — на сталь Х10Н18Т (материал подложки выбирали таким образом, чтобы в ее составе отсутствовали элементы сплава; в противном случае возможна дополнительная погрешность при определении массовой доли металлов в покрытии) [13]. Электролиз вели в течение 0,5 ч; при этом в зависимости от режима и состава используемого раствора получали покрытия толщиной 3—7 мкм.

Химический состав гальванически осажденных сплавов определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра СПРУТ; анализ производили не менее чем в трех точках с последующим усреднением полученных значений, погрешность определения содержания кобальта/никеля ω (Co/Ni) и вольфрама ω (W) составляла ± 1 масс. %. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа верифицировали путем регистрации характеристического рентгеновского спектра при помощи энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350.

Выход по току сплавов (ВТ) определяли гравиметрически, исходя из предположения, что металлы в покрытии находятся в полностью восстановленном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольшее распространение для электролитического получения покрытий сплавами металлов подгруппы железа с вольфрамом и молибденом получили аммиачно-цитратные растворы [3, 6], однако они имеют низкую стабильность, что выражается в изменении выхода по току, состава сплава и включении в сплав оксидов тугоплавкого элемента как в процессе работы, так и при старении электролита. Упоминается также о невысокой воспроизводимости результатов [14]. В этой связи нами предложен безаммиачный цитратный электролит для нанесения покрытий Co/Ni—W, позволяющий получать качественные осадки варьированного состава с высокой адгезией к поверхности подложки.

Для оптимизации состава электролита было изучено влияние концентраций основных компонентов раствора и их соотношения на процесс осаждения покрытий сплавами Co/Ni—W.

Режим электрохимического осаждения сплавов. Покрывать Co/Ni—W с высоким содержанием вольфрама ω (W) (до 55 масс. %) удается получать не только в импульсном, но и в гальваностатическом режиме при довольно высокой плотности тока ~ 5 А/дм² (рис. 1). К сожалению, в этих условиях осаждаются покрытия с высокими внутренними напряжениями, и, как следствие, с трещинами, что затрудняет их практическое применение.

Оказалось возможным обеспечить осаждение пригодных для применения пленок Co/Ni—W с содержанием вольфрама в диапазоне 19—54 масс. % с ВТ 53—97 %, поддерживая pH 6,0, задавая импульсный режим электролиза и варьируя соотношение концентраций вводимых в электролит соединений

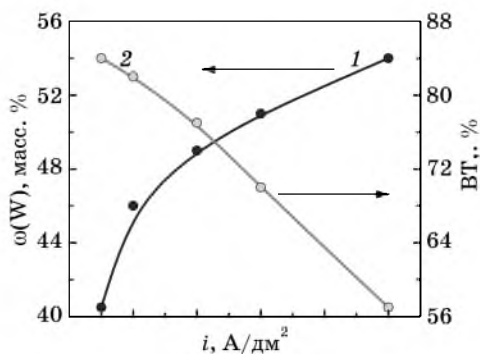


Рис. 1. Зависимости состава (1) и выхода по току (2) сплава Co—W от плотности катодного тока в гальваностатическом режиме электролиза:

$c(\text{WO}_4^{2-}) / c(\text{Co}^{2+}) = 2,5$; pH 6,9

кобальта/никеля и вольфрама. Наши результаты по использованию нестационарных режимов электролиза согласуются с данными работ [11, 15, 16] и свидетельствуют о возможности не только значительно расширить диапазон рабочих плотностей тока, но и гибко управлять составом сплавов за счет варьирования параметров процесса. Экспериментальные данные свидетельствуют, что наиболее существенное влияние на процесс электроосаждения покрытий Co/Ni—W униполярным импульсным током оказывает частота импульсов: варьирование ее значений позволяет получать покрытия с различным содержанием вольфрама.

Концентрации сплавовобразующих компонентов. Влияние концентраций сульфатов кобальта/никеля и вольфрамата натрия на состав сплавов визуализировали с использованием 3D-диаграмм (рис. 2, а и б). Из анализа зависимости содержания вольфрама в сплаве от концентраций сплавовобразующих компонентов следует, что максимальное количество вольфрама соосаждается в покрытие при общем содержании ионов кобальта и вольфрамат-анионов в электролите 0,10—0,20 моль/дм³, тогда как с увеличением $c(\text{CoSO}_4)$ и $c(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ значение $\omega(\text{W})$ резко снижается (рис. 2, а). На наш

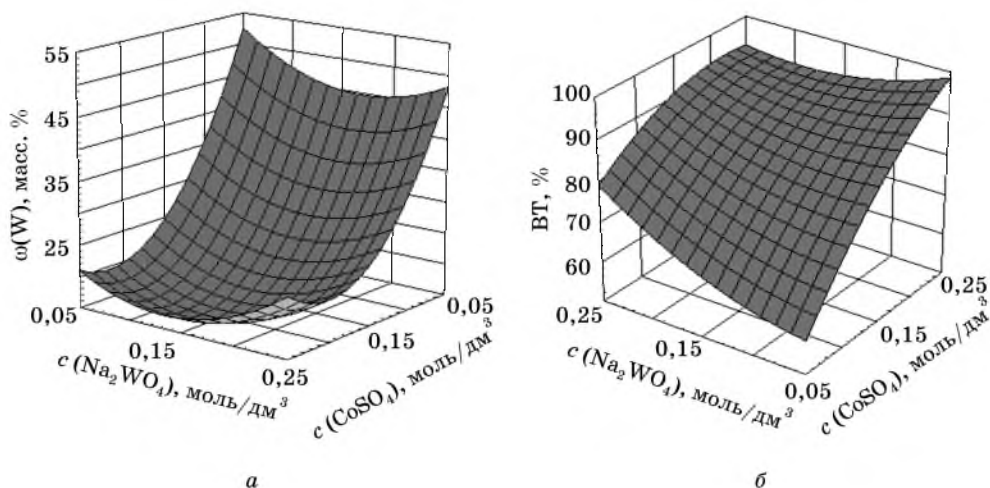


Рис. 2. Влияние концентраций сплавовобразующих компонентов в электролите на состав (а) и выход по току (б) сплава Co—W; pH 6,0

взгляд, это можно объяснить недостатком лиганда (цитрата) по отношению к общему количеству комплексообразователей (кобальта и вольфрама), поскольку ранее проведенные нами [10] кинетические исследования показали, что восстановление металлов происходит из смешанных комплексов.

Характер изменения ВТ в концентрационном поле $c(\text{CoSO}_4)$ — $c(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ является антибатным изменению $\omega(\text{W})$ (рис. 2, б). Природа такого явления становится понятной, если учесть тот факт, что перенапряжение выделения водорода на вольфраме намного ниже, чем для металлов подгруппы железа. Следовательно, с возрастанием содержания тугоплавкого элемента в составе покрытия скорость побочной катодной реакции выделения H_2 должна увеличиваться, что приводит к снижению ВТ сплава.

Изучение влияния соотношения концентраций сплавообразующих компонентов в электролите на $\omega(\text{W})$ и ВТ свидетельствует о наличии экстремума при отношении $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+})$ от единицы до двух (рис. 3). Рост $\omega(\text{W})$ с увеличением отношения $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+})$ можно объяснить ускорением электрохимического восстановления вольфрама при увеличении концентрации вольфрам-содержащих анионов в электролите. Последующее снижение $\omega(\text{W})$ можно интерпретировать с учетом ряда обстоятельств. Результаты предшествующих исследований кинетики соосаждения Co и W в сплав позволили нам предложить возможный механизм процесса, согласно которому имеет место химическая стадия восстановления вольфрамат-анионов адсорбированными ад-атомами водорода до промежуточных соединений, а далее происходит восстановление до металлического вольфрама во время электрического импульса [10].

При высоких плотностях тока скорость химического восстановления на металлах подгруппы железа становится существенно меньше скорости электрохимической стадии. Видимо, при повышенной концентрации

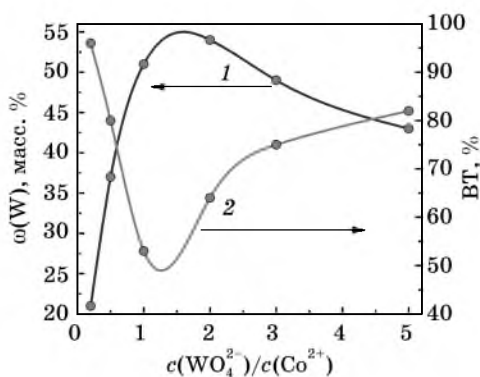


Рис. 3. Влияние соотношения концентраций сплавообразующих компонентов в электролите на состав (1) и выход по току (2) сплава Co—W; pH 6,0

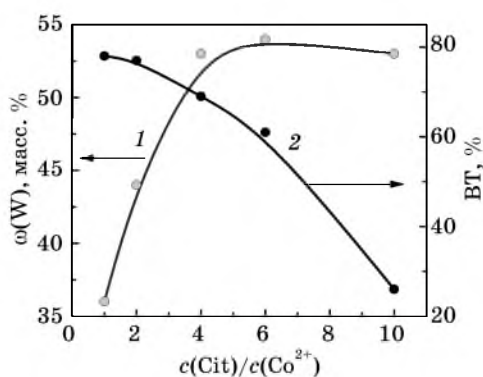


Рис. 4. Влияние соотношения концентраций лиганда и комплексообразователя в электролите на состав (1) и выход по току (2) сплава Co—W; pH 6,0

вольфрамат-ионов содержание кобальта в растворе оказывается недостаточным для обеспечения выделения водорода в количестве, необходимом для восстановления всего вольфрама, что и ведет к снижению $\omega(W)$ в составе покрытия.

Концентрация цитрат-ионов. Соотношение содержания цитрат-ионов и ионов кобальта влияет на протекание комплексообразования. Исследование этого соотношения позволяет констатировать, что 4—6-кратный избыток лиганда является вполне достаточным для связывания Co^{2+} в комплекс и получения покрытий, содержащих до 54 масс. % вольфрама в сравнении с 36 масс. % при эквимольном соотношении $c(Cit)/c(Co^{2+})$ (рис. 4). Отметим, что дальнейшее повышение содержания лимонной кислоты в электролите сверх 6-кратного избытка снижает ВТ сплава до 26 % в сравнении с 60—80 % для $c(Cit) = 0,10—0,30$ моль/дм³.

Концентрация ионов водорода. В литературных источниках имеются сообщения о высокой значимости кислотности электролита в целом и в прикатодном слое в частности для процессов осаждения сплавов подгруппы железа [17, 18]. Результаты наших исследований в этом направлении позволяют утверждать, что pH раствора является одним из главных факторов электролиза при получении покрытий Co/Ni—W (рис. 5).

Приведенные результаты показывают, что при увеличении pH на единицу содержание вольфрама в сплавах возрастает от 10 до 30 масс. %. Выход по току при этом увеличивается на 10—20 %. Этот факт можно расценивать как дополнительный аргумент в пользу предложенного ранее механизма соосаждения Co или Ni с W. Требуется, однако, дополнительного объяснения снижение ВТ с ростом pH в области более семи, когда количество вольфрама в покрытии не только не увеличивается, но и значительно

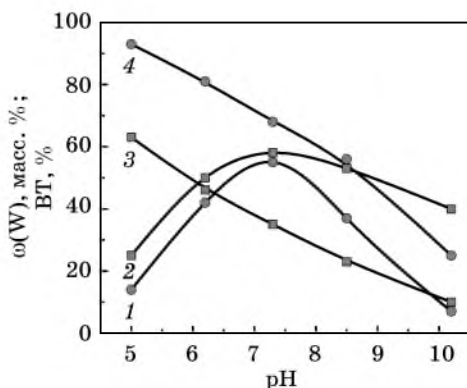


Рис. 5. Зависимость составов сплавов Co—W (1) и Ni—W (2) и их выходов по току (3 и 4) от кислотности электролита; $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) = 2,5$

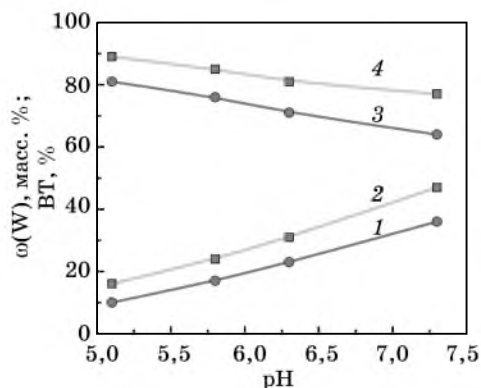
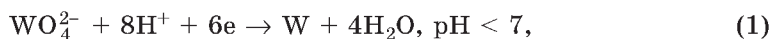


Рис. 6. Влияние pH электролита на состав сплава Co—W (1, 2) и его выход по току (3, 4) при наличии борной кислоты (2, 4) и в ее отсутствие (1, 3); $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) = 0,4$

уменьшается. Мы полагаем, что это обусловлено влиянием устойчивых гидроксидов кобальта и никеля, об образовании которых можно судить по формированию коллоидных частиц в электролите и их последующей седиментации.

Борная кислота. Влияние борной кислоты обусловлено ее действием как буферирующей добавки. Существенное влияние водородного показателя среды и, особенно, pH приэлектродного слоя на окислительно-восстановительный потенциал и, следовательно, механизм процесса, становится очевидным, если учесть протекание реакций восстановления оксоанионов в различных средах:



Исследование влияния H_3BO_3 на электроосаждение сплавов показывает, что с ростом ее концентрации увеличивается содержание вольфрама в составе покрытий Co/Ni–W, а также ВТ сплавов (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования влияния концентраций компонентов электролита на процесс электрохимического осаждения сплавов Co/Ni–W позволяют оптимизировать состав раствора для получения покрытий с заданным содержанием компонентов и высоким значением ВТ. Разработанный электролит является нетоксичным, отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью результатов. Показана возможность соосаждения в сплав до 54 масс. % вольфрама при выходе по току 50–60 %. Выявлены преимущества импульсного режима электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васько А. Т., Ковач С. К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 с.
2. Васько А. Т. Электрохимия вольфрама и молибдена. Киев: Техника, 1969. 164 с.
3. Пуровская О. Г., Степанова Л. И., Ивашкевич Л. С. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности, 1997. № 1. С. 24–31.
4. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В. / Тез. докл. Междунар. конф. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М., 2001. С. 202.
5. Grabko D. Z., Dikisar I. A., Petrenko V. I. et al. // Surf. Eng. Appl. Electrochem, 2007. Vol. 43. P. 51–17.
6. Кузнецов В. В., Бондаренко З. В., Пшеничкина Т. В. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 367–372.
7. Podlaha E. J., Landolt D. // J. Electroch. Soc. 1996. Vol. 143. P. 885–892.
8. Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M. // Functional materials. 2007. Vol. 14. P. 395–400.
9. Байрачная Т. Н., Ненастина Т. А., Сахненко Н. Д. и др. // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». СПб., 2007. С. 151–153.

10. *Ved M., Shtefan V., Bairachnaya T. et al. // Functional materials. 2007. Vol. 14. P. 580—584.*
11. *Штефан В. В., Весть М. В., Сахненко М. Д. та ін. // Фіз.-хім. мех. мат., 2007. № 3. С. 113—116.*
12. *Весть М. В. // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2006. № 4. С. 60—65.*
13. *Весть М. В., Сахненко Н. Д., Богоявленская Е. В. и др. // Вопр. хим. и хим. технологии. 2006. № 3. С. 123—127.*
14. *Павлов М. Р., Морозова Н. В., Кудрявцев В. Н. // Защита металлов, 2007. Т. 43. С. 503—509.*
15. *Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наук. думка, 1996. 206 с.*
16. *Костин Н. А. // Электрохимия. 1985. № 4. С. 444—449.*
17. *Забелин И. В., Юрьев Б. П. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 2056—2060.*
18. *Бондарь В. В., Гринина В. В. // Итоги науки и техники. Электрохимия, 1977. Т. 12. С. 216—253.*

II

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



Г. М. ЧЕРНОБЕЛЬСКАЯ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ В УСЛОВИЯХ МОДЕРНИЗАЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ В РОССИИ

Современные методические проблемы обучения химии, требующие незамедлительного исследования и грамотного решения, вызваны следующими противоречиями, обусловленными коренной перестройкой среднего и высшего образования в России.

Введение в средних школах профильного обучения и одновременно сохранение общеобразовательного пространства.

Массовая установка компьютерной техники, разработка компьютерных программ, подключение отдельных школ к Интернету и почти полное отсутствие методических рекомендаций и подготовленности учителей к использованию всего этого в учебном процессе.

Введение требований компетентностного подхода к подготовке выпускников средних школ и вузов и неразработанность образовательных стандартов и измерителей компетентности обучаемых.

Резкое сокращение учебного времени на изучение химии и всех естественнонаучных предметов при сохранении требований к абитуриентам в соответствующих вузах, ответственных за выпуск квалифицированных специалистов. Фактор времени вступает в глубокое противоречие с объемом содержания обучения химии, что влечет за собой необходимость пересмотра действующих программ и учебников. На содержание обучения оказывает влияние не только сокращение времени, но и профилирование классов и школ (3 часа в неделю в профильных естественнонаучных классах против 2-х в общеобразовательных). При этом решается вопрос не просто об углублении содержания, но и об его особенностях применительно к планируемым компетенциям выпускников.

Повсеместное введение единого государственного экзамена (ЕГЭ) в форме тестирования и требования развития познавательной активности личности, ее подготовленности к принятию самостоятельных решений.

Здесь перечислена только небольшая часть направлений, требующих методических исследований.

В данной статье не будет даваться оценка мероприятиям по модернизации образования. Они уже вышли из стадии обсуждения, волевые решения приняты. Остановимся на предпринимаемых попытках с помощью методи-

ческих исследований несколько смягчить негативное воздействие возникающих образовательных ситуаций.

Далее будут затронуты следующие вопросы.

1. Дифференциация и индивидуализация обучения химии.
2. Интеграция обучения химии.
3. Методика использования в обучении химии компьютерной техники.
4. Компетентностный подход в обучении химическим дисциплинам. Измерение компетенций.
5. ЕГЭ и пути его совершенствования.

Специального внимания заслуживает проблема дифференциации и интеграции в обучении. Она является прямым отражением дифференциации и интеграции в науке. Если интеграция помогает понять мир как целостный объект, то дифференциация требует внимания к его частям. В науке взаимодействие интеграции и дифференциации зависит от развития научных знаний, от наличествующей информации. В обучении же в эти процессы вмешивается дополнительно мощный фактор — сознание, мышление обучающегося.

Дифференциация вступает в силу в зависимости от возрастных и психофизиологических особенностей учащихся, уровня обученности и обучаемости, сформированности их интересов. Типичным примером дифференциации может служить появление в школах классов коррекции, а также введение профильного обучения, технологий индивидуализированного обучения — таких как модульное обучение, проектная деятельность, а также дифференциация по половым различиям (гендерный подход) [1].

Модульное обучение завоевывает все большую популярность не только в средней школе, но и в вузах. Разработаны модульные программы для учебных дисциплин, созданы пособия. Часто модульное обучение используется в сочетании с рейтинговой системой оценивания и учета результатов. В каждом из этих направлений имеется неисчерпаемый источник проблем, которые нуждаются в методических исследованиях.

В профильном обучении — это, прежде всего, вопросы содержания. Неясно, каким оно должно быть — просто углубленным или как-то учитывать специфику профиля, насколько следует его углублять. Появляется новое явление — элективные курсы. Неясно, какими они должны быть, какое место должны занимать в профиле, какую функцию выполнять. Возможно, именно они должны принять на себя функцию определения специфики профиля. Возникают проблемы методики их изучения, подготовки пособий. Частично ответы мы находим в исследованиях Е. Я. Аршанского [2, 3], но они далеко не исчерпывают весь объем проблем, связанных с профильным обучением. Нельзя в связи с этим оставлять в стороне и предпрофильную подготовку в 8 и 9 классах.

Известно, что после окончания обучения в основной школе (в предыдущие годы это была так называемая неполная средняя школа — 8 и даже 7 классы) многие учащиеся выбирали для продолжения образования не общеобразовательные классы, а ПТУ, техникумы, медицинские училища. Окончив их, ученики получали и профессию, и общеобразовательную подготовку в полном объеме средней общеобразовательной школы. Значит, они уже могли сделать осознанный выбор. Если ученики не хотели продолжать

образование в избранном ими учебном заведении, они могли перейти обратно в общеобразовательную школу. Чаще они этого не делали, так как после окончания техникума они могли поступить в профильный вуз уже не на первый курс, а на третий, избежав общего конкурса. При этом они были лучше подготовлены к обучению в соответствующем вузе, чем ученики, окончившие общеобразовательную школу, и имели в руках профессию. После окончания ПТУ ученики могли поступить на первый курс вуза по общему конкурсу, а в случае неудачи продолжать работать на производстве и через год повторить попытку поступления в вуз. Они не оставались за бортом, были социально защищены. Таким образом, существовала неплохая система. Теперь вместо нее введены профильные классы, окончив которые ученики профессии не приобретают, а имеют право только выбрать профильный вуз для продолжения своего образования. Если они, не выдержав конкурса, в вуз не поступают, то остаются «вне игры», т. е. социально незащищенными. Это большая социальная проблема, которую совершенствованием методики не решить.

К дифференциации обучения следует отнести и индивидуализированные технологии. Индивидуализация осуществляется посредством многочисленных форм и методов. В ней находит особенно яркое выражение личностно-деятельностный подход в обучении. В последнее время все более широкое распространение получает метод проектов. Из истории развития отечественного образования нам хорошо известен метод проектов, активно внедряемый в конце 20-х — начале 30-х гг. прошлого века, которым пытались заменить «отжившую» классно-урочную систему дореволюционного периода. Очень скоро стала очевидной неудача такой попытки, которая в конечном счете была отвергнута. Тем не менее, как говорят исследователи: «Отрицательный результат — тоже результат», из него всегда можно извлечь рациональное зерно. В настоящее время вновь обращено внимание на метод проектов (или проектной деятельности), но не как на панацею, а как на один из методов в арсенале учителя. В основе этого метода лежит самостоятельная деятельность учащихся, развивающая мышление, направленное на критический анализ информации, умение принимать решения, приобретение исследовательских, творческих умений. Познавательная деятельность при работе над проектом особенно активизируется и нам представляется, что использование метода проектов особенно важно при формировании компетенций.

Приведем примеры тем некоторых проектов: «Моя душа путешествует по духам, как души других людей — по музыке», «Зимнее цветение», «Жизнь с приставкой нано-», «Нефтеперерабатывающая промышленность: проблемы производства и размещения предприятий», «Природные ресурсы и экономические блага как средства удовлетворения потребностей человека в питании». К темам, непосредственно отражающим разделы курса химии, относятся: «Углеводы», «Белки», «Жиры», «Высокомолекулярные соединения», «Спирты». Во всех случаях индивидуальная или групповая работа учащихся над проектом не ограничивается рамками урока, а требует внеурочной поисковой самостоятельной работы, творческого самовыражения.

Интеграция в обучении неизбежна, так как наличествует главный интегрирующий фактор — сознание, мышление ученика. К нему стекается инфор-

мация из разных учебных предметов. Наша задача — облегчить интеграцию между учебными предметами, так как нередко одни и те же понятия, изложенные в разных предметах, воспринимаются учащимися как разные. Имеются интегративные курсы. Например, экология, методика обучения химии и др. Интеграция осуществляется как через содержание, так и через деятельность, организуемую в процессе обучения.

Особого рассмотрения в рамках модернизации образования заслуживает методика использования в учебном процессе компьютерной техники. Широко известны книги А. А. Журина [4] и его методические рекомендации, разработанные в докторской диссертации. Но эти исследования рассматривают лишь «вершину айсберга», доказывая большие возможности компьютера при его использовании на разных дидактических этапах обучения. В настоящее время компьютеризации школ уделяется первостепенное внимание. Большим достижением считается подключение школ к Интернету. Созданы достаточно многочисленные программы по отдельным темам школьного курса химии. П. И. Беспаловым, например, разработан набор (около 180) виртуальных опытов по химии. Всячески пропагандируются и обосновываются виртуальные практикумы по химии, программы, раскрывающие внутреннюю структуру веществ, механизмы химических процессов и многое другое [5]. Все более широкое применение получает использование мультимедийных компьютеров, интерактивных досок.

Несомненно, компьютер — это мощное средство, которое, безусловно, должно найти свое место в образовании. Это место должно быть четко обозначено, иначе применение компьютеров приобретает уродливые формы. Нередко мы сталкиваемся с фактами бездумного скачивания из Интернета готовых ответов на задания, предлагаемые в учебниках. Весьма спорным и широко обсуждаемым методической общественностью является замена реальных химических опытов виртуальным экспериментом. Не исследована работа учителя в классе, где у учеников есть персональные компьютеры, а также методика сочетания компьютера с проектной деятельностью.

Место компьютера в учебном процессе определяется целями, которые перед собой ставят учитель или ученик. В методическом исследовании в центре внимания должен быть не компьютер, а субъект обучения. Другими словами, как кто-то остроумно заметил, компьютер не должен быть протезом мозгов.

В последнее время активно разрабатывается привнесенная к нам с Запада проблема компетентности и компетенций, связанная с оценкой знаний, умений и навыков. Задолго до этого у нас были сделаны большие наработки по составлению квалификационных характеристик и профессиограмм, а также составлены образовательные стандарты. Для выпускников вуза появилась классификация компетенций. Различают ключевые, методологические, общекультурные, методические, предметно-ориентированные, аутопсихологические. Поскольку главной чертой компетентности признается готовность к практическому приложению знаний и умений, методологически компетентностный подход реализуется через личностно-деятельностный подход. Различают инвариант и вариативную часть компетенций. Последняя обеспечивает творческую деятельность личности. Все это требует серьезного пере-

смотрa весьма ценного накопленного в отечественном образовании опыта, т. е. ждет серьезного исследования.

Процедура ЕГЭ имеет целью повысить объективность оценивания результатов обучения, облегчить поступление в вуз (предполагается, что результаты ЕГЭ служат основанием для прямого зачисления абитуриента на 1 курс вуза), избавить абитуриента от занятий с репетитором и от дорогостоящего переезда от места проживания к избранному вузу, предоставить возможность подать документы в разные вузы и, спокойно сидя дома, ждать ответа о зачислении. Надо ли говорить, что перечисленные идеи из-за плохой, в том числе и методической, разработки не оправдали себя. Остался «за скобками» и химический эксперимент, который раньше включался в экзаменационные билеты. Особенно опасным представляется то, что учителя химии волей-неволей начинают ориентировать учащихся не на глубокое понимание материала через установление межпредметных связей, а натаскивают их на выполнение тестовых заданий с выбором ответа, так как на выпускном экзамене требуется именно это. По числу набранных учащимися баллов начинают оценивать и работу учителя. Кроме того, тестовый контроль в современной интерпретации плохо согласуется и с компетентностным подходом.

В настоящее время мы наблюдаем резкое ухудшение качества знаний выпускников школ, что будет продолжаться, пока мы не найдем оптимальных методических решений. Некоторые предложения, связанные с оптимизацией ЕГЭ, нам удалось найти в опыте зарубежных англоязычных стран, анализ которого представлен Е. Б. Боруновой [6].

Все названные инновации организационно-методического характера не могут не отразиться на содержании химического образования. В первую очередь, это резкое сокращение числа уроков, отводимое на химию, как и на другие естественнонаучные дисциплины. В профильных 10—11 классах естественнонаучного направления на изучение химии отводится по три урока в неделю, но в 8—9 классах выделено по два 2 урока. В старших классах гуманитарного направления вместо естественнонаучных предметов пытаются ввести особую дисциплину — «Естествознание» (3 урока в неделю). Идея заключается в том, чтобы этот предмет включал в себя химическую, физическую, биологическую, географическую компоненты и носил сугубо общекультурный характер. Однако таких учителей в нашей стране не готовит ни один вуз. Отсутствуют профессора, которые могли бы читать такой курс будущим учителям. Поэтому поступили просто. Разделили эти три часа по одному часу между химиками, физиками и биологами и получили один час в неделю химии. Таким образом, можно считать, что химию в гуманитарных профилях исключили из учебного плана. К сожалению, и два часа химии в неделю в 8—9 классах мало. Некоторую нагрузку приняли на себя пропедевтические курсы. Например, в 7 классе мы предложили курс «Введение в химию: Мир глазами химика», который хорошо исследован и уже 5 лет успешно изучается в школах России [7]. Откуда берутся часы? В школах до сих пор учебный план делился на три части — федеральный, региональный и школьный компоненты. За счет часов школьного компонента можно было выкроить 1—2 часа в неделю на химию, но теперь принят закон, по которому оставлен только один компонент — федеральный. Таким образом, судьба пропедевтического курса находится теперь под вопросом.

Ко всем перечисленным проблемам добавляется еще одна — фундаментальная — переход системы высшего педагогического образования вместо подготовки учителя-специалиста на двухступенчатое обучение: четырехлетний бакалавриат и двухлетнюю магистратуру. Это пока еще только предстоит в ближайшем будущем, и мы не располагаем достаточной информацией о таком новом для нас образовательном явлении. Мы еще не представляем себе, как в этих условиях готовить учителя химии и какое место будет занимать в учебных планах методика обучения химии [8].

Сейчас в сознание общества настойчиво внедряется мысль о том, что учителей могут готовить не только педагогические, но и отраслевые вузы, которые в выдаваемых ими дипломах делают приписку о праве работать учителем, а в педвузах сокращаются бюджетные места. Создается впечатление, что нет ничего легче, чем подготовить учителя.

Одно очевидно, что перестройка системы образования на всех ступенях одновременно нарушит упорядоченность и на время остановит поступательное развитие образования.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что в последние годы в образовании возникло много новых проблем, которые ждут своего решения, но поспешность может сильно повредить школе. Прежде чем начинать широкие мероприятия по перестройке образования, необходимо провести спокойные и обстоятельные исследования, подготовить учителей и методическое обеспечение, учесть специфику системы. Важно понять, что внедрение в сферу образования не может ограничиваться денежными вливаниями. Без хорошо просчитанных и научно обоснованных концептуальных положений можно сломать все, что наработано, а новое воспринято не будет.

Решения по методике обучения химии не могут базироваться на абстрактных умозаключениях и заимствовании западных образцов. Вся система образования очень инерционна, подвержена воздействию многих факторов и условий. При попытке ее пересмотреть результаты могут оказаться совершенно непохожими на ожидаемые. Каждое действие должно быть многократно проверено. Не следует бояться вовремя остановиться с тем, чтобы вернуться и выбрать другой путь решения проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилаев С. В., Чернобельская Г. М. // Химия в школе. 2007. № 5. С. 25—28.
2. Аршанский Е. Я. Непрерывная химико-методическая подготовка обучающихся в системе «профильный класс — педвуз — профильный класс». М. : Прометей, 2005.
3. Аршанский Е. Я. Обучение химии в разнопрофильных классах. М. : Центрхимпресс, 2004.
4. Журин А. А. Медиаобразование школьников на уроках химии. М. : ГНУ ИСМО РАО, 2004.
5. Беспалов П. И. Модульные программы при изучении органической химии Ч. 1—2. М. : Центрхимпресс, 2003.
6. Борунова Е. Б., Чернобельская Г. М. // Химия в школе. 2008. № 4. С. 54—61.
7. Чернобельская Г. М. Методика обучения химии в средней школе. М. : ВЛАДОС, 2000.
8. Чернобельская Г. М., Дементьев А. И. Введение в химию: мир глазами химика: Учеб. пособие для 7 класса. М. : ВЛАДОС, 2003.

УДК 378.1

И. Е. МАЛАШОНОК, И. И. КУРИЛО

О ПРИМЕНЕНИИ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ I КУРСА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

В настоящее время одной из актуальных и приоритетных задач социально-экономического развития страны является переход на инновационный путь развития. Инновационный путь развития предусматривает такую организацию социально-экономических отношений в обществе, которая обеспечивает прирост общественного богатства за счет постоянного повышения продуктивности использования всех производственных ресурсов, важнейшим из которых является интеллектуальный.

Для осуществления инновационной деятельности необходимы специалисты, имеющие высокий уровень знаний и навыков. В Белорусском государственном технологическом университете ведется подготовка специалистов по инженерным химико-технологическим, инженерно-экономическим специальностям и специальностям лесохозяйственного комплекса. Одной из важнейших дисциплин при обучении студентов практически всех специальностей является химия. Для обеспечения устойчивого развития промышленности уровень химической подготовки будущего специалиста должен позволять ему решать практические задачи разного уровня сложности, возникающие в процессе работы.

Одной из важнейших целей инновационного образования является стимулирование стремления у будущих специалистов создавать новые и совершенствовать существующие технологии для получения конкурентоспособных продуктов. Такой тип образования ставит задачу усиления тенденции перехода от «поддерживающего» типа обучения к проблемному, при котором увеличивается творческая активность, повышается самостоятельность учащихся и умение работать в коллективе.

В настоящей работе показаны пути внедрения инновационных технологий обучения химии студентов I курса химико-технологических специальностей БГТУ. Отметим, что при работе со студентами I курса успешная реализация инновационных образовательных технологий затруднена по ряду причин. Наиболее серьезной из них является недостаточный и разный уровень подготовки выпускников средних школ. Наряду с хорошо подготовленными абитуриентами, среди которых встречаются победители городских и республиканских олимпиад, на химико-технологические специальности БГТУ поступает также много школьников, не имеющих даже навыков составления формул химических соединений (это касается преимущественно студентов платной формы обучения). Большое число первокурсников имеют поверхностные представления о многих химических понятиях и законах, не умеют использовать свои знания, так как не имеют развитого химического мышления. Эти недостатки свойственны отчасти и студентам, успешно преодолевшим вступительную кампанию. Сложившаяся ситуация свидетельствует об отсутствии

преемственности между средней и высшей школой и единства требований в химическом образовании на разных этапах изучения химии, а также слабой мотивации для получения выбранной специальности [1].

Для профессиональной ориентации абитуриентов преподаватели кафедры общей и неорганической химии БГТУ проводят профориентационную работу на подготовительных отделениях и заочных подготовительных курсах, осуществляют выезды в районы и области, где проводят беседы с абитуриентами, позволяющие сделать правильный выбор будущей профессии. Преподаватели контактируют с учителями профильных и лицейских классов, читают лекции, проводят практические занятия и контрольные мероприятия, направленные на создание единой системы непрерывного химического образования. Такая работа дает положительные результаты, свидетельством чего является тот факт, что за последние годы существенно увеличился конкурс среди поступающих для обучения по специальностям химико-технологического профиля университета.

Учебные группы первокурсников формируются таким образом, что в них одновременно обучаются студенты различного уровня подготовки. Поэтому основная функция преподавателя — организовать учебный процесс так, чтобы материал, ориентированный на сильного студента, был усвоен в достаточной степени всеми. Вместе с тем повышать свой уровень должны и студенты с хорошей подготовкой. Для успешного решения этой проблемы необходимо индивидуализировать работу в группах и совершенствовать организацию самостоятельной работы студентов. На кафедре общей и неорганической химии разработана система многоуровневого контроля знаний, предназначенная для самостоятельной работы студентов и повышения уровня их подготовки. По наиболее важным разделам курса «Теоретические основы химии» изданы методические пособия [2—5], содержащие теоретические вопросы и задачи различного уровня сложности. Задания первого уровня «А» основаны на программе средней школы и частично включают элементы программы вуза. Эти задания адресованы главным образом студентам с низким уровнем знаний. Более сложные задания, требующие систематизации и обобщения фактического материала по изучаемой теме, предлагаются в заданиях второго уровня «В». Приступать к выполнению заданий второго уровня студентам рекомендуется только после успешного выполнения заданий уровня «А». Задания уровня «В» включают типовые задачи, алгоритм решения которых рассматривается на практических занятиях. Усвоение материала на уровне «В» считается достаточным, так как этот уровень соответствует требованиям, определяемым рабочей программой по изучаемому курсу. Задания третьего уровня «С» содержат вопросы и задачи, решение которых требует обобщения и анализа теоретического материала и творческого подхода. Подготовка студентов считается отличной, если они справляются с заданиями третьего уровня сложности.

Самостоятельная работа студентов с заданиями многоуровневой сложности осуществляется под систематическим контролем преподавателя: проводятся консультации, письменные опросы с фиксированным минимальным баллом и коллоквиумы. Таким образом, в процессе самостоятельной подготовки студентов с использованием заданий трех уровней сложности поддерживается состояние активного участия не только слабо подготовленных, но и сильных студентов.

Проблемно- и практикоориентированное обучение химии невозможно без работы в химической лаборатории (на первом курсе 68 часов). Практические навыки формируются при выполнении лабораторных работ. На лабораторных занятиях выполняются работы, способствующие формированию навыков наблюдения за опытом, проведения анализа. Во втором семестре, когда у студентов появляются определенные экспериментальные навыки и культура экспериментирования, лабораторный практикум включает синтез индивидуальных веществ. При получении допуска к работе студенты обязаны представить протокол, в котором должны быть приведены уравнения реакций, расчеты, сделан анализ степени опасности реагентов и синтезируемых веществ, предусмотрены необходимые меры предосторожности. Защита лабораторных работ проводится индивидуально. Обсуждение результатов эксперимента организовано так, что студент должен проявить способность к анализу полученных результатов и ответить на теоретические вопросы, касающиеся проведенных исследований.

Таким образом, индивидуализация самостоятельной работы способствует тому, что к окончанию первого курса даже слабоподготовленные студенты приобретают навыки самостоятельной работы и уровень знаний, необходимый для обучения на старших курсах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дудчик Г. П., Орехова С. Е. // Свиридовские чтения: Сб. статей. Вып. 1. Минск : БГУ, 2004. С. 223—229.
2. Окислительно-восстановительные процессы: Задания многоуровневой сложности по одноименным разделам для самостоятельной работы студентов 1 курса химических специальностей / Сост. С. Е. Орехова [и др.]. Минск : БГТУ, 2003. 34 с.
3. Основные классы неорганических соединений: Учеб.-метод. пособие для студентов химических специальностей / Сост. В. А. Ашуйко [и др.]. Минск : БГТУ, 2004. 68 с.
4. Растворы. Способы выражения состава растворов: Методические указания для студентов химических специальностей / Сост. Л. И. Хмылко [и др.]. Минск : БГТУ, 2004. 37 с.
5. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов. pH растворов. Производство растворимости. Гидролиз солей. Комплексные соединения: Задания многоуровневой сложности / Сост. И. И. Курило [и др.]. Минск : БГТУ, 2005. 60 с.

УДК 13.00.02

Т. Г. КУДЫРКО, Е. В. МАЛЬЕВСКАЯ

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

В настоящее время идут процессы формирования единого информационного образовательного пространства. Для информатизации образования необходимо обеспечение сферы образования теорией и практикой, современными педагогическими и информационными технологиями, ориентированными на реализацию психолого-педагогических целей обучения и воспитания.

Целью данной работы является анализ совместного использования в учебном процессе в вузе традиционных форм преподавания химии и современных педагогических информационных технологий, поиск их оптимального сочетания, основанный на литературных данных и опыте сотрудников кафедры химии Гродненского государственного аграрного университета. Описываемая методика успешно применяется в изучении курса «Аналитическая химия» для студентов технологических специальностей.

Каждый студент нуждается в создании условий, способствующих его интеллектуальному росту за счет максимально возможного обогащения его ментального опыта. Соответственно все способы и формы организации учебного процесса должны быть подчинены цели его всестороннего личностного развития, для чего необходима разработка новых подходов к информационному обеспечению управления процессом обучения, а также создание новых информационных технологий. Последние позволяют получать не усредненную, а индивидуально-личностную управленческую информацию, увидеть продвижение каждого студента в процессе обучения [1].

Переход к формам работы, обеспечивающим личностное развитие студентов, означает изменение культуры учебного заведения и новый подход к роли преподавателя, к его ответственности и переосмыслению его задач.

Реализация такого перехода основывается на следующих принципах.

1. Принцип развивающего обучения, предполагающий приоритет методов творческой деятельности и самообразования студента, развитие умственных способностей через использование новейших педагогических технологий.

2. Принцип индивидуализации обучения, включающий учет уровня развития и способности каждого студента, формирование на этой основе личных планов развития и обучения, программ стимулирования и коррекции развития способностей, повышения учебной мотивации и развития познавательных интересов конкретной личности.

3. Принцип дифференцированного обучения, при котором всецело учитываются индивидуальные способности студента и формируются группы для их совместного обучения и развития.

4. Принцип целостного образования, предполагающий единство процессов развития, обучения и воспитания студента.

Учебный процесс, основанный на этих принципах, позволяет осуществить индивидуализацию обучения, углубить и усовершенствовать знания студента с помощью компьютера, провести коррекцию недостатков, частично ликвидировать перегрузки [2]. Вместе с тем при использовании современных информационных технологий в химическом образовании возникает ряд проблем. Одна из них связана с оснащенностью учебных заведений компьютерами, обучающими компьютерными программами, множительной оргтехникой (ксерокс, принтер, сканер), видеотехникой и учебными видеокурсами, телевизорами и различного назначения проекторами (слайд-альбомы, пленки и т. д.), учебно-методическими комплексами для разноуровневого обучения, включающими учебники, методические пособия для преподавателей и дидактические материалы для студентов и др.

Современная лаборатория — это возможность не только максимально приблизить практическую часть учебного процесса к реальному эксперимен-

ту, но и дать возможность студенту создать свою причастность к миру науки, а главное — разбудить подлинный интерес к научной работе. Учебный процесс должен быть эффективным и интересным, безопасным и комфортным. Современные образовательные учреждения в той или иной мере оснащены компьютерами, однако больше половины времени компьютеры используются не для индивидуальной работы студентов, а для обучения основам информатики, вычислительной техники.

Если на занятиях информатики умение пользоваться компьютером выступает как цель образовательного процесса, то на занятиях по химии компьютер должен использоваться как средство достижения учебных целей химических дисциплин. Использование компьютеров интенсифицирует, обогащает учебный процесс, способствует развитию и личности студента, и профессионального мастерства педагога, создавая новую культуру педагогического общения. Поэтому не только кабинеты информатики, но и кабинеты химии должны быть оснащены компьютерами [3].

Использование компьютера на занятиях должно быть целесообразно и методически обосновано, а не служить данью времени. Компьютер не стоит использовать там, где более эффективны другие средства обучения. К информационным технологиям необходимо обращаться лишь в том случае, если они обеспечивают более высокий уровень образовательного процесса по сравнению с другими методами обучения.

Так, использование компьютерных технологий эффективно на лекциях (презентации), при отработке умений и навыков (обучающее тестирование), а также во время проведения химического практикума.

Технология мультимедиа постепенно становится незаменимым помощником преподавателя. Возможность использования в процессе разработки учебных материалов графики и видео позволяет преподавателю полнее донести свою мысль до аудитории, сделать учебный материал наглядным и доступным для студента. Подача учебного материала с помощью только вербальных средств (на лекции) или же исключительно печатного текста невозможна, поскольку язык химии — это язык формул. Он требует использования графических средств. Иногда химическая формула или пространственная модель молекулы расскажут о химических свойствах гораздо больше, чем десяток текстовых строк в учебнике [4]. Поэтому использование презентаций (во время лекции) обеспечивает динамичность, наглядность, более высокий уровень и объем информации по сравнению с традиционными методами [3].

Презентации могут подготавливаться и студентами при проведении творческих занятий и выполнении отчетов о проделанной работе (например, построение кривых титрования), для сообщений об изученном материале. В качестве примера авторы данной статьи предлагают проведение занятия по теме «Построение кривых кислотно-основного титрования». Работа студента включает следующие этапы:

1. Изучение теоретического материала по данной теме.
2. Аттестация студента по нескольким направлениям: а) химический диктант по формулам расчета pH в различных точках кривой титрования; б) устный (письменный) опрос.

3. Выполнение индивидуального задания — построение кривой титрования с учетом личностно-ориентированного подхода к студенту. На оценку 4—5 предлагается титрование раствора сильной кислоты раствором сильного основания; на 6—7 — титрование соли слабой кислоты сильного основания раствором сильной кислоты; на 8—9 — титрование солей многоосновных кислот.

Вторая проблема, возникающая при использовании информационных технологий, заключается в том, что большинство компаний-разработчиков не занимается педагогической поддержкой разрабатываемых проектов. Преподавателям самим приходится искать ответ о том, как использовать программу в учебном процессе. Многие компьютерные программы с точки зрения педагога низкокачественны, так как, во-первых, частично, а порой и полностью игнорируют дидактические принципы обучения и, во-вторых, неправомерно переносят традиционные формы и методы обучения в новую технологию обучения, использующую компьютер. Поэтому возникает необходимость в самостоятельной разработке программных средств и методик их использования в педагогической деятельности [2].

При использовании компьютерных обучающих тестов важно то, что студент работает в удобном для него темпе и сам обращает внимание на наиболее сложные для него вопросы либо темы. Такие программы составлены не для контроля, а для корректировки знаний по данному разделу и подготовки к итоговому контролю [3].

Работа с обучающими программами помогает ликвидировать пробелы в знаниях и при этом студент не боится получить низкую оценку. После освоения обучающих тестов студент сдает контрольный тест, имея возможность выбрать уровень, который по данной теме для него наиболее приемлем (уровневая дифференциация). Неоспоримым преимуществом такого контроля является то, что студент узнает свою оценку сразу же после выполнения задания, иногда он может рассмотреть допущенные ошибки [2].

Приведем пример уровневого тестирования: 1 уровень — вопросы 1—4 оцениваются по 0,5 баллов; 2 уровень — вопросы 5—7 оцениваются по 1 баллу; 3 уровень — вопросы 8—9 оцениваются по 2 балла.

Вариант 1

1. *Кривую кислотно-основного титрования строят в координатах:*
 - а) pH — объем титранта;
 - б) концентрация определяемого вещества — объем титранта;
 - в) концентрация титранта — объем титранта;
 - г) концентрация ионов водорода — объем титранта.
2. *Интервал перехода индикатора ализаринорвого синего ($K_{\text{ind}} = 10^{-12}$)*
 - а) 10—13; б) 11—13; в) 10—12; г) 12—13.
3. *Закончите формулировку: ауксохромными называют группы ...*
 - а) сообщающие окраску; б) усиливающие окраску;
 - в) ослабляющие окраску; г) стабилизирующие окраску.
4. *Значение $[\text{OH}^-]$ (моль/дм³) в растворе при pH 2 равно:*
 - а) 10^{-10} ; б) 10^{-12} ; в) 10^{-2} ; г) 10^{-4} .

5. Фактор, определяющий величину скачка на кривой титрования:

- а) показатель титрования индикатора;
- б) интервал перехода индикатора;
- в) исходные концентрации титруемого раствора и титранта;
- г) объем титруемого раствора.

6. Точка стехиометричности находится в кислой среде при титровании в системе:

- а) $\text{HCl} - \text{NaOH}$;
- б) $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{OH}$;
- в) $\text{KOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$;
- г) $\text{NaOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$.

7. Хлороводородную кислоту титруют раствором гидроксида натрия с метиловым красным ($pT = 5,5$) до желтой окраски. При этом получают результат:

- а) титрование невозможно;
- б) заниженный;
- в) правильный;
- г) завышенный.

8. При титровании слабого основания сильной кислотой pH до точки эквивалентности рассчитывают по уравнению:

- а) $pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$;
- б) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C$;
- в) $pH = \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$;
- г) $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$.

9. К 100 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ винной кислоты $\text{HOOC}(\text{CHON})_2\text{COOH}$ добавляют 90 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора гидроксида натрия; pH полученного раствора составляет

- а) 2,90; б) 1,98; в) 3,98; г) 4,98.

ТЕСТ ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМУ ТИТРОВАНИЮ (дифференцированный подход)

Вариант 1 (на 4–5)

1. Закончите формулировку: интервал перехода редокс-индикатора — это область значений...

- а) редокс-потенциала, в котором индикатор изменяет свою окраску;
- б) pH , за пределами которой происходит изменение окраски;
- в) pH , в которой индикатор из одной таутомерной формы переходит в другую;
- г) редокс-потенциала, при котором индикатор сохраняет окраску.

2. Наиболее сильные восстановительные свойства проявляет редокс-пара:

- а) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = -0,04 \text{ В}$;
- б) $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ $E^\circ = +1,09 \text{ В}$;
- в) Cu^{2+}/Cu $E^\circ = +0,34 \text{ В}$;
- г) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ $E^\circ = +1,36 \text{ В}$.

3. Интервал перехода редокс-индикатора рассчитывают по уравнению:

- а) $pH = E^\circ \pm 1$;
- б) $E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{ind-окисл.}}}{C_{\text{ind-восст.}}}$;
- в) $E = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$;
- г) $E = E^\circ + \frac{0,058}{n}$.

4. Перманганат калия в кислой среде ($E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$) окисляет ион:

- а) $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ $E^\circ = +1,74 \text{ В}$; б) $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $E^\circ = +2,00 \text{ В}$;
 в) $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ $E^\circ = +0,54 \text{ В}$; г) $2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2$ $E^\circ = +2,77 \text{ В}$.

5. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой редоксиметрического титрования:

- а) природа реагирующих окислителя и восстановителя;
 б) концентрация титруемого раствора;
 в) природа индикатора;
 г) скорость титрования.

Вариант 3 (на 8–9)

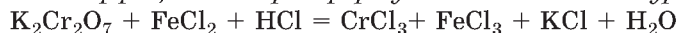
1. На титрование 20 см^3 $0,1$ моль/л раствора щавелевой кислоты расходуется 25 см^3 раствора перманганата калия. Молярная концентрация титранта равна:

- а) 0,064; б) 0,020; в) 0,032; г) 0,010.

2. Редокс-потенциал в точке стехиометричности при титровании раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия ($E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/2\text{CO}_2} = -0,20 \text{ В}$) равен:

- а) +1,02 В; б) +2,04 В; в) +1,15 В; г) +0,26 В.

3. Укажите коэффициент перед формулой окислителя в уравнении:



- а) 1; б) 2; в) 6; г) 3.

4. На титрование раствора йода расходуется 5 см^3 $0,005 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия. Масса (мг) йода в растворе равна:

- а) 25,6; б) 6,350; в) 0,63; г) 34,175.

5. Прямым титрованием раствором перманганата калия определяет:

- а) Fe^{2+} ; б) Fe^{3+} ; в) I^- ; г) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Справедливости ради отметим, что при продолжительной эксплуатации компьютера вредное влияние на здоровье пользователя могут оказать повышенное зрительное напряжение, психологическая перегрузка, длительное неизменное положение тела, электромагнитное излучение и т. д. Поэтому при работе с компьютером следует строго соблюдать существующие санитарно-гигиенические нормы, а также рекомендовать студентам при первых признаках усталости выполнять специальные упражнения для снятия утомления глаз, плечевого пояса и рук, а также улучшения мозгового кровообращения. Использование компьютерных обучающих и контролирующих тестовых заданий должно строго нормироваться.

В качестве примера сочетания традиционного и инновационного подходов к обучению аналитической химии приведем план организации учебного процесса по двум разделам курса (таблица). Каждый раздел состоит из двух блоков: формирование знаний по разделу и контроль знаний.

**План организации учебного процесса
по двум разделам курса «Аналитическая химия»**

Этапы познавательной деятельности	Контроль знаний
«Качественный анализ»	
1. Лекционный курс	1. Химический диктант «Качественные реакции катионов и анионов»
2. Формирование практических навыков выполнения различных операций в качественном анализе	2. Выполнение практических контрольных задач по качественному анализу.
3. Контролируемая самостоятельная работа студента (КСР) с использованием информации на электронном носителе	3. Выполнение творческого задания по анализу реального объекта
«Гравиметрический метод анализа»	
1. Лекционный курс (мультимедийные презентации)	1. Тестово-компьютерный контроль по теоретическому материалу
2. Формирование практических навыков выполнения гравиметрических определений (с использованием мультимедийных презентаций)	2. Контроль умений использования лабораторного оборудования
3. Формирование навыков проведения типовых расчетов	3. Контрольная работа по решению задач
4. КСР с использованием информации на электронном носителе	4. Коллоквиум по разделу «Гравиметрический метод анализа»
5. Экскурсия в аналитическую лабораторию предприятия в соответствии со специальностью	

В результате итоговая оценка студента по каждому из разделов курса ставится за освоение практических навыков, тестирование, решение задач, выполнение индивидуальных лабораторных работ; выполнение контрольных лабораторных работ, сдачу КСР и коллоквиумы. Таким образом, становится возможным оценить студента достаточно объективно.

Конечно, компьютер не может соперничать с классическими формами химического образования в полноте восприятия изучаемой информации. Действительно, даже наиболее совершенные мультимедийные системы используют лишь видео- и аудиоряд. Между тем существуют и другие каналы передачи информации, например, запах, по которому можно безошибочно идентифицировать аммиак, сероводород, оксид серы(IV), диэтиловый эфир и другие соединения. Существуют и иные своеобразные способы распознавания некоторых веществ, неподвластных компьютеру. Так, попадание азотной кислоты на кожу сопровождается образованием желтых пятен (ксантопротеиновая реакция); контакт с парами бромацетона приводит к неудержимо-му слезотечению.

Итак, компьютерные технологии нельзя рассматривать как эксклюзивную форму обучения химии. Она непременно должна сочетаться с традици-

онными для учебного заведения методами. Полученная этими методами информация ретранслируется при работе с компьютером, во время которой происходит закрепление знаний, повышение их прочности. Следует также признать полезным привлечение компьютерных технологий для самостоятельной внеаудиторной работы студентов.

Наш опыт показывает жизнеспособность и эффективность использования в сочетании как традиционных, так и компьютерных технологий при обучении химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьева Н. П. // Хімія: проблеми викладання. 2004. № 6. С. 22—27.
2. Боборика Т. Л. // Хімія: проблеми викладання. 2005. № 7. С. 31—37.
3. Нечитайлова Е. В. // Химия в школе. 2005. № 3. С. 13—15.
4. Гарновская И. И. // Хімія: проблеми викладання. 2005. № 5. С. 50—58.

УДК 378.4(474.5-25)

Л. САЛИЦКАЙТЕ-БУНИКЕНЕ, С. ТАУТКУС

ОРГАНИЗАЦИЯ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ ВИЛЬНЮССКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Постоянный поиск новых методов обучения, которые бы соответствовали духу времени и потребностям конкретного государства, является актуальной задачей не только литовской, но и мировой педагогики. Важность этого процесса отмечается в основных международных и национальных нормативных документах, регламентирующих сферу образования [1—6]. Действительно, если не уделять внимание вопросам методики образования и воспитания, нет никакой надежды на появление в обществе полноценного гражданского сознания, которое позволит стабильно существовать и развиваться демократии в постоянно изменяющемся мире [7]. Использование новых технологий в процессе воспитания открывает новые возможности для улучшения уровня образования и позволяет сделать сам процесс более гибким. В аннотации к проекту «Веки просвещения», реализуемому в Литовской Республике [4], обращается внимание на то, что, к сожалению, в данный момент качество образования еще не достаточно, поскольку его содержание мало ориентировано на воспитание у студентов навыков, умений и компетенций для жизни в открытом обществе в условиях рыночного хозяйства. Приоритетной целью должно являться создание экономики, основанной на знаниях. Поскольку рыночная экономика в условиях открытого общества не является, да и не может по своей природе быть идеальной, то качественное образование должно помочь человеку не только приспособливаться к уже существующим ре-

лиям, но и критически их оценивать и совершенствовать, не теряя при этом своей индивидуальности, самостоятельности и жизненных целей. По этой причине все изменения в системе образования должны быть тщательно продуманы. Необходимо предвидеть и оценить все возможные последствия этих изменений, все то влияние, которое они могут оказать на формирование личности молодого человека, на выбор его жизненного пути.

Реформа высшего образования не только подразумевает, но и создает все условия для обновления существующих и создания новых программ обучения студентов, причем таких программ, которые не только востребованы государством сейчас, но и имеют перспективу для будущего. В качестве примера можно привести подготовку специалистов для консервации и реставрации культурного наследия.

В настоящее время в Литовской Республике в области охраны культурного наследия наблюдается нехватка специалистов, имеющих специальное и высшее техническое образование, и которые могут совместно с хранителями музейных ценностей, архивов и памятников профессионально заниматься исследованием материалов памятников культуры, их свойств, состава, процессов старения и распада, а также решать проблемы их консервации, реставрации и хранения. Такие специалисты (в настоящее время их работает около 170) имеют базовое образование в области искусства или истории, либо естественнонаучное образование (биологи, физики, химики), а квалификацию в области консервации и реставрации получают через годы практической работы.

Во многих международных документах отмечается, что консервация и реставрация культурного наследия — это совместная работа химиков, физиков, биологов, исследователей и историков искусства и культуры, а также других специалистов. Каждый из них выполняет свою, ничем не заменимую часть работы в сложных процессах консервации и реставрации. Для этого нужны глубокие знания в области естественных и точных наук, которые совместно с предметами специальности формируют особое мышление будущего специалиста. Очевидно, что без глубокого знания химии невозможно создать полноценную идеологию консервации, нельзя грамотно провести исследования и интерпретировать их результаты, не будет понимания первоначальных свойств материалов и динамики их изменения при старении, нельзя правильно выбрать новые материалы для использования в процессе реставрации.

В 2000 г. на химическом факультете Вильнюсского университета была начата подготовка специалистов-реставраторов по специальной программе, созданной общими усилиями университета и Центра реставрации им. П. Гудинаса Художественного музея Литвы. Длительность обучения составляла от года до полутора. После внешней экспертизы данной программы, длительной дискуссии и изучения потребности в специалистах было решено создать программу подготовки бакалавров по специальности «Химия консервации и реставрации». В 2004/2005 учебном году на данную специальность на первый курс было принято 15 студентов, которые в нынешнем, 2008 г., будут первыми выпускниками-бакалаврами. Это делает возможным создание новой программы магистратуры под тем же названием «Химия консервации

и реставрации» для продолжения студентами образования на второй ступени. При этом ресурсы химического факультета позволяют подготовить химиков высокой квалификации, а качество преподавания специальных дисциплин обеспечивается совместной работой с Центром реставрации им. П. Гудинаса Художественного музея Литвы, где студенты получают возможность заниматься в специальных лабораториях и мастерских. Главные претенденты на обучение в магистратуре по указанной выше специальности — бакалавры.

Новая программа подготовки магистров по специальности «Химия консервации и реставрации» создана с учетом тех практических навыков, которые накопились в процессе реализации вышеупомянутой программы повышения квалификации для специалистов, уже работающих консерваторами и реставраторами, но не имеющих базового специального образования. Помимо этого, нами был изучен и использован опыт в этой области других стран (Латвия, Финляндия, Италия), а также Европейского объединения институтов по подготовке специалистов по консервации и реставрации ENKORE.

Новая программа состоит из трех предметных блоков, которые имеют разное количество кредитов и на которые приходится разная доля от общего объема программы (табл. 1).

Таблица 1

**Структура программы подготовки магистров по специальности
«Химия консервации и реставрации»**

Блоки предметов	Кредиты	%
I. Теоретические предметы (предметы для углубления знаний)	40	50
I.1. Обязательные предметы	22	28
I.2. Предметы по выбору	18	22
II. Прикладные предметы	6	8
III. Научное исследование и дипломная работа	34	42
Итого	80	100

Такая структура программы соответствует всем требованиям, установленным для программ уровня магистра, которые были подтверждены в 2005 г. приказом министра просвещения и науки Литовской Республики (табл. 2).

Главная цель данной программы — подготовка специалистов по химии консервации и реставрации высшего класса, соответствующих международным стандартам, которые будут в совершенстве владеть современными технологиями, генерировать идеи для практической, исследовательской и научной экспериментальной деятельности, анализировать и выбирать оптимальные методы для решения конкретных проблем, оценивать состояние объектов культурного наследия, предлагать способы сохранения и восстановления оригинальных материалов, участвовать в международных программах.

Таблица 2

**Соответствие программы подготовки магистров
по специальности общим требованиям**

Требования	В программе
Объем программы должен составлять от 60 до 80 кредитов	80 кредитов
Не менее 80 % программы должны составлять предметы углубленного уровня	92 %
В каждом семестре должно быть не более 5 предметов	5
Самостоятельная работа студента должна составлять не менее 30 % от объема каждого предмета в семестре	Для всех предметов более 41 %
Не менее 20 % предметов углубленного уровня должны преподавать профессора	54 %
Подготовка и защита дипломной работы должна составлять не менее 25 % общего объема программы	25 %

Самые лучшие студенты, успешно закончившие обучение по программе, после защиты дипломной работы будут иметь возможность продолжить дальнейшее образование в докторантуре.

В последние годы во всем мире быстрыми темпами развиваются современные наукоемкие высокие технологии (нано-, био- и др.), для которых нужны специалисты самого высшего класса. В Литве таких специалистов пока мало, и только 5—8 % валового национального продукта создается на предприятиях, использующих высокие технологии. Пора более глубоко связать тематику научных исследований и образование с потребностями промышленности Литвы, совместно создавая условия для переподготовки специалистов. Юридическую основу для этого создает принятое в 2002 г. правительством Литовской Республики решение о приоритетном развитии таких областей науки, как нанотехнология и нанонаука [9], а также приказы министра просвещения и науки Литвы [5]. По этой причине на химическом факультете Вильнюсского университета была создана новая программа подготовки магистров по специальности «Химия нановеществ». Главные цели новой программы уровня магистра — подготовка специалистов-химиков высшего класса, соответствующих международным стандартам, которые смогут решать вопросы синтеза, исследования и использования нановеществ в практических целях в современных высоких технологиях. Цели и содержание программы были рассмотрены и согласованы с социальными партнерами и Институтом иммунологии Вильнюсского университета. Программа будет реализована в создаваемом ныне центре нанотехнологии и исследования материалов «NanoTechnas» на химическом факультете Вильнюсского университета.

Данная программа состоит из трех предметных блоков, которые имеют разное количество кредитов и на которые приходится разная доля от общего объема программы (табл. 3). Она полностью соответствует требованиям нормативных документов для программ уровня магистра, что иллюстрирует табл. 2 для обеих обсуждаемых в данной статье специальностей.

Таблица 3

**Структура программы подготовки магистров
по специальности «Химия нановеществ»**

Блоки предметов	Кредиты	%
I. Теоретические предметы (предметы для углубления знаний)	45	56
I.1. Обязательные предметы	27	34
I.2. Предметы по выбору	12	15
II. Прикладные предметы	6	8
III. Научное исследование и дипломная работа	35	44
Итого	80	100

Обе новые программы созданы в рамках проекта (Nr. BPD2004-ESF-2.5.0-03-05/0092, договор Nr. ESF/2004/2.5.0-03-427/BPD-196/ParS-12500-601), начатого 01.06.2006 и имеющего финансирование по документу общего программирования на 2004—2006 гг., второго приоритета «Повышение качества человеческих ресурсов в области научных исследований и инноваций».

Открывшиеся возможности по финансированию проектов в области образования социальными фондами Европейского союза создают реальные шансы для обновления и создания новых программ для подготовки магистров и программ докторантуры в области естественных наук при сотрудничестве с заинтересованными партнерами (научные институты, промышленные предприятия и т. д.). В таких условиях современный студент вместе с широким образованием и твердыми основами фундаментальных научных дисциплин уже в университете познакомится со спецификой рыночной экономики и основами предпринимательства, получит представление об особенностях функционирования промышленных предприятий. Все это поможет уменьшить ныне существующую слишком высокую локализацию обучения в университете. В новом контексте уже появляются и крепнут связи учебных заведений с промышленными предприятиями и с научными институтами Литвы, работающими в области нанотехнологии, биомедицины, иммунологии, химии, биохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barselonos deklaracija (priimta Europos ir Viduržemio jūros regiono konferencijoje, 1995 m. lapkričio 28 d.)
2. Nacionalinė Lisabonos strategijos įgyvendinimo programa [Electronic resource] / Nacionalinė Lisabonos strategijos įgyvendinimo programa. (Lietuvos Respublikos Vyriausybės 2005 m. lapkričio 22 d. nutarimas Nr. 1270). Vilnius, 2006. Mode of access: <http://www.ukmin.lt/lt/strategija/doc/n.lis.pr.-2005-11-22,nr.1270.doc>. Date of access: 01.04.2008.
3. European Science Education Network. Report (2004). [Electronic resource] / European Science Education Network. Report (2004). Vilnius, 2006. Mode of access: <http://www.pedagogika.lt/Lithuania.pdf>. Date of access: 01.04.2008.
4. Švietimo gairės (2003-2012 m., projektas). Vilnius, 2002.
5. Švietimo ir mokslo ministro įsakymai NR.430, 431. 2.7. Nanotechnologijos ir nano mokslas, aukštųjų technologijų nanostruktūrizuotos medžiagos, 2003.04.03, nutarimas Nr. 1182.

6. Lietuvos Respublikos Švietimo įstatymas. [Electronic resource] / Lietuvos Respublikos Švietimo įstatymas. Lietuvos Respublikos seimas. Įstatymas Nr. IX-1630, Žin., 2003; Nr. 63-2853; Vilnius, 2006. Mode of access: http://www3.lrs.lt/pls/inter2/dokpaieska.showdoc_l?p_id=279441&p_query=&p_tr2=. Date of access: 01.04.2008.

7. Jungtinių tautų Europos ekonomikos komisijos darnaus vystymosi švietimo strategija (priimta Aplinkos ir Švietimo ministerijų viršūnių susitikime, 2005 m.kovo 17-18 d., Vilniuje).

8. Informacinių ir komunikacinių technologijų diegimo į Lietuvos švietimą 2005—2007 m. strategija ir programa [Electronic resource] / Informacinių ir komunikacinių technologijų diegimo į Lietuvos švietimą 2005—2007 m. strategija ir programa. Žin., 2005; Nr. 7-217; Vilnius, 2005. Mode of access: http://www.emokykla.lt/lt.php/dokumentai/ikt_diegimo_svietime_strategijos_ir_programos/31. Date of access: 01.04.2008.

9. Lietuvos Respublikos Vyriausybės 2002 m. liepos 19 d. «Dėl prioritetinių Lietuvos mokslinių tyrimų ir eksperimentinės plėtros krypčių patvirtinimo», Valst. žinios, 2002, Nr. 74-3180.

УДК 378.1

В. Н. ХВАЛЮК, О. В. СЕРГЕЕВА

ПРОБЛЕМА ВЫЖИВАЕМОСТИ ЗНАНИЙ В КОНТЕКСТЕ ИДЕИ ПРЕЕМСТВЕННОСТИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Осуществление принципа преемственности в образовании, в частности в химическом, предполагает, что знания, умения и навыки, полученные учащимися на начальных стадиях обучения, становятся на последующих стадиях основой для восприятия новой информации, вступают с ней в сложное взаимодействие, в результате чего формируются новые знания (компетенции) более высокого уровня. При этом неизбежно возникает проблема так называемой «выживаемости знаний», связанная с неотъемлемой способностью человеческого мозга забывать полученные сведения, особенно под напором возрастающего потока новой информации.

Настоящая работа посвящена анализу некоторых аспектов этой проблемы на примере результатов контроля выживаемости знаний по химическим дисциплинам, проведенного на II и III курсах химического факультета Белгосуниверситета в I семестре 2007/2008 учебного года. Проверка выживаемости знаний проводилась в виде тестов с единственным правильным ответом.

Выбор тестовой формы контроля обусловлен возможностями включения достаточно большого объема разнородной информации и быстрой оценки результата в больших группах респондентов (порядка 100 человек), единством правил для всех тестируемых, хотя следует отметить, что тестирование не исключает вероятность угадывания правильного ответа.

К моменту проведения контроля студенты II курса изучили одну химическую дисциплину — общую и неорганическую химию. Тест для студентов этого курса включал 20 заданий, построенных, соответственно, на материале основных тематических блоков пройденной программы: строение атома, хи-

мическая связь, основные понятия термодинамики, реакции в водных растворах, окислительно-восстановительные реакции, свойства элементов различных групп периодической системы и их соединений. На выполнение теста отводилось 45 мин.

Число изученных на II курсе химических дисциплин намного больше, поэтому контрольная работа для студентов III курса включала 40 заданий, содержание которых основано на материале квантовой (8 вопросов, 20 %), аналитической (12 вопросов, 30 %), органической (12 вопросов, 30 %) и неорганической химии (8 вопросов, 20 %). Задания по неорганической химии выбраны из теста для II курса, что дает возможность оценить «выживаемость» заложенной в них информации в течение более длительного, чем один год, периода. На выполнение этого теста отводилось 90 мин.

Задание для всех респондентов одного курса было одинаковым. При всей привлекательности использования нескольких вариантов задания, остается проблема различия в сложности вопросов между вариантами. Одинаковое задание для всех эту проблему снимает. Для повышения объективности результатов контроля каждый студент получал свой вариант задания (случайное расположение вопросов и случайное расположение ответов каждого вопроса), что исключало возможность кратких обменов информацией между тестируемыми.

Прежде чем рассматривать собственно результаты тестирования, попытаемся убедиться в их достоверности. Для этого проанализируем, насколько полученные результаты коррелируют с результатами учебы респондентов за весь предыдущий период обучения на химическом факультете. На рис. 1 приведено сравнение результатов тестирования со средним баллом всех сессий соответствующей группы респондентов. Надо отметить, что в целом наблюдается нормальное распределение результатов.

На II курсе наибольшее число респондентов попадают в группы, которые дали по 9—11 и 12—14 правильных ответов из 20. На III курсе это соответственно группы, которые дали 16—20 и 21—25 правильных ответов из 40. Наблюдается корреляция со средним баллом всех сессий. При этом на III курсе максимум среднего балла всех сессий в распределении смещен в сторону более высоких баллов по сравнению с II курсом. Абсолютное положение этого максимума связано со шкалой перевода числа правильных ответов в баллы. Указанное смещение, на наш взгляд, отражает реально сложившуюся практику ставить более высокие оценки студентам старших курсов и несколько занижать их младшекурсникам. Вероятно, следует учитывать и то, что на III курсе студенты уже достаточно хорошо адаптированы к процессу обучения, а наиболее слабые отсеялись.

На рис. 2 и 3 представлены результаты тестирования и средний балл всех сессий для каждого респондента (респонденты расположены по возрастанию среднего балла). Из графиков видно, что в среднем у студентов III курса средний балл всех сессий также выше, чем балл по результатам тестирования.

Анализ полученных данных показывает, что и на II, и на III курсе среднее число правильных ответов составляет более 50 % (что можно считать нормальным, так как считается, что примерно 55 % изучаемого материала забывается в течение двух месяцев).

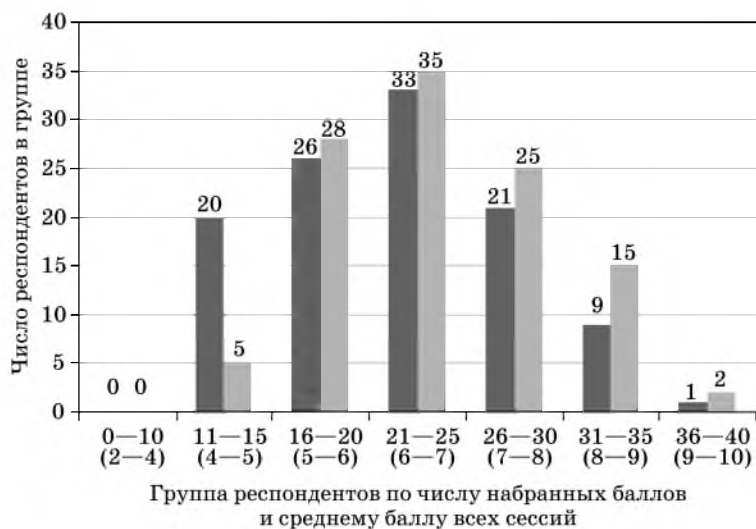
*a**б*

Рис. 1. Сравнение результатов тестирования (темные столбики) со средним баллом всех сессий (светлые столбики) для студентов второго (а) и третьего (б) курсов

Анализ содержания ответов показал, что в предлагаемых заданиях можно выделить вопросы, на которые почти все студенты дают правильные ответы, вопросы, на которые практически никто правильно не отвечает, а также вопросы (их большинство), на которые примерно половина респондентов отвечает неверно. Эти данные представлены на рис. 4.

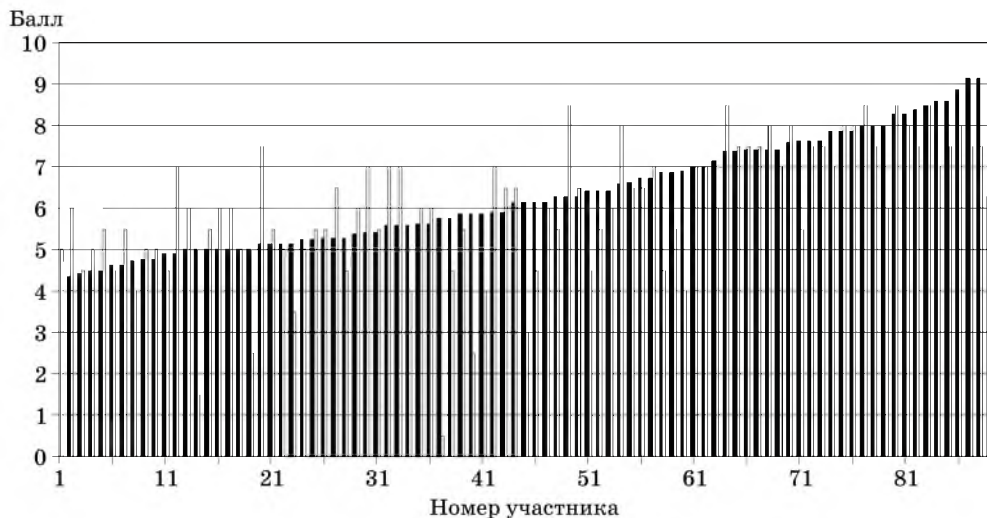


Рис. 2. Сопоставление среднего балла всех сессий (черные столбики) и результатов тестирования (светлые столбики) для студентов II курса

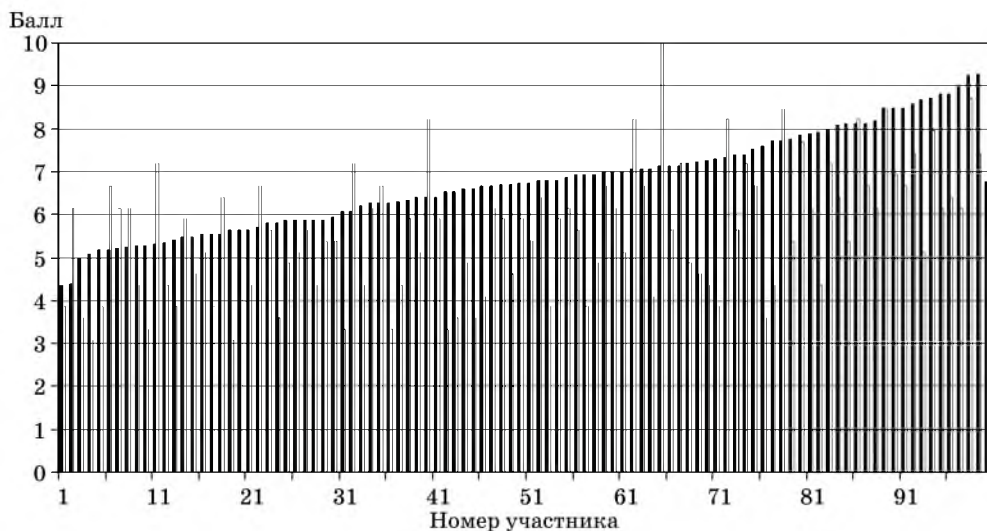


Рис. 3. Сопоставление среднего балла всех сессий (черные столбики) и результатов тестирования (светлые столбики) для студентов III курса

Рассмотрим содержание заданий более детально. Практически все студенты II курса знают, какая схема перекрытия атомных орбиталей соответствует образованию σ -связей и что золото в заметных количествах растворяется в царской водке. Почти никто не знает, что катализаторы можно подобрать только для термодинамически возможных процессов, а растворимость галогенида серебра в присутствии одноименного галогенид-иона зависит от концентрации последнего. Примерно половина респондентов не в состоянии оценить

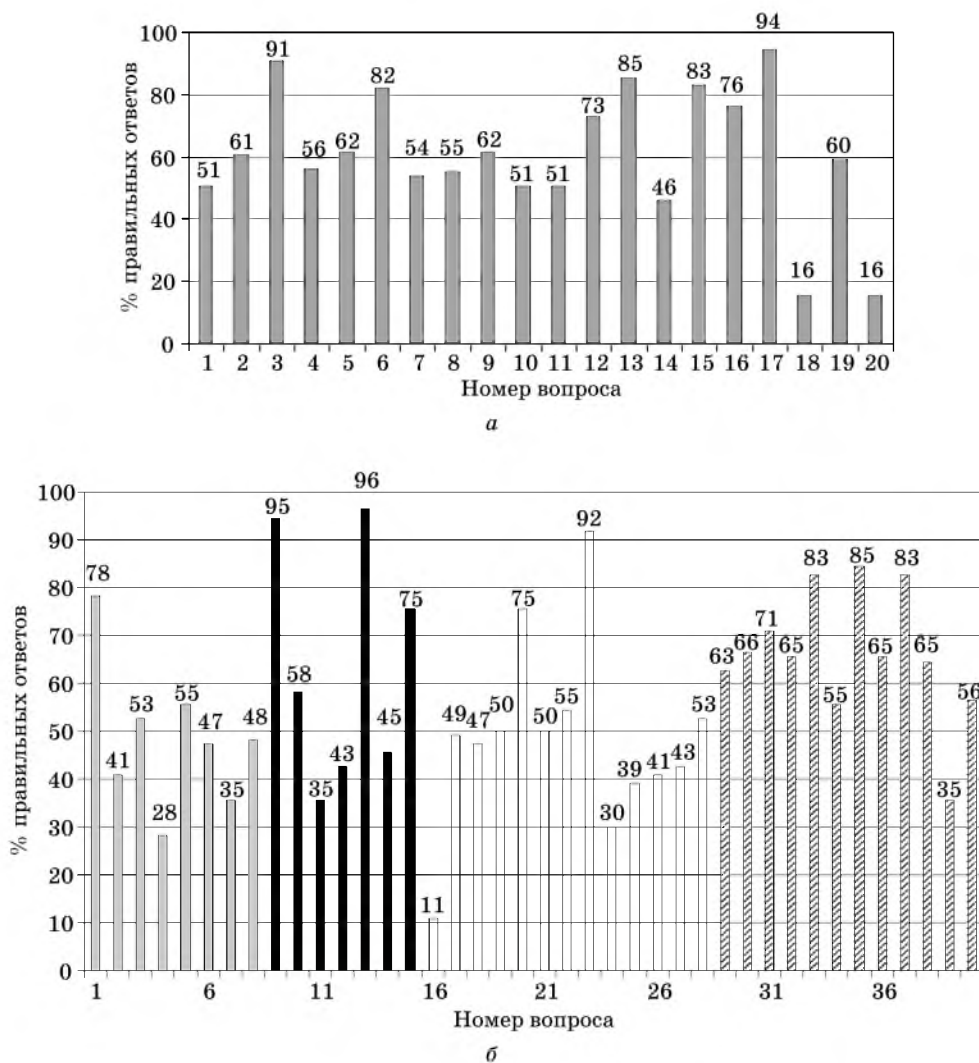


Рис. 4. Относительное число правильных ответов на вопросы тестов студентов второго (а) и третьего (б) курсов
(на рис. 4, б: (1—8) — квантовая химия, (9—16) — неорганическая, (17—28) — аналитическая, (29—40) — органическая)

концентрации ионов в растворе по известным константам диссоциации, нестойкости комплексов, произведениям растворимости, определить реакцию среды водного раствора соли, степени окисления и наиболее вероятные продукты окислительно-восстановительных реакций, тенденции изменения потенциалов при изменении pH раствора. Аналогичные результаты показывает и III курс, хотя на втором изучается курс аналитической химии, в котором эти же представления рассматриваются на более глубоком уровне. Отметим, к сожалению, что ответы на перечисленные вопросы определяют элементарные

навыки и умения, необходимые студенту-химику как для успешного обучения, так и в дальнейшей профессиональной деятельности.

Интересно, что выживаемость знаний зависит и от того, насколько сложным является (или представляется) изучаемый предмет. Так, на III курсе, где работа включала задания по четырем химическим дисциплинам, число всех верных ответов по квантовой химии (предмет субъективно оценивается как «очень трудный») составило меньше 50 %, а по органической химии — больше 50 % (см. рис. 4, б). По органической химии результаты контроля выживаемости знаний лучше, чем по другим предметам, что является несомненной заслугой преподавателей кафедры. Немногие вопросы по органической химии, вызывающие затруднения, связаны с предсказанием строения продуктов реакции.

Большинство верных ответов по аналитической и неорганической химии находится вблизи 50 % уровня, однако попадающее в этот интервал количество ответов по аналитической химии меньше. Казалось бы, эти два предмета достаточно тесно связаны между собой. Так, в частности, и в том, и в другом курсе при изучении различных процессов в водных растворах используется понятие константы равновесия. Следовательно, это понятие должно было запомниться и обогатиться новым содержанием, усвоиться прочно и надежно. К сожалению, этого не наблюдается. Сказанное подтверждается и опытом чтения спецкурса «Равновесия в водных растворах» студентам IV курса специализаций «Химия твердого тела» и «Неорганическая химия»: большинство обучаемых воспринимает этот материал как абсолютно новый.

В разделе «Квантовая химия» почти никто из респондентов не смог оценить значение порядка связи в молекулярном ионе O_2^{2+} с позиций качественной теории молекулярных орбиталей, хотя с похожими заданиями (на качественном уровне) студенты уже хорошо знакомы. На I курсе рассмотрению теории молекулярных орбиталей (как и теории валентных связей) уделяется достаточно много времени, и в дальнейшем ее концепции систематически привлекаются при изучении свойств элементов различных групп периодической системы на протяжении всего первого года обучения.

Рассмотренные примеры демонстрируют нарушение преемственности на уровне восприятия при сохранении ее на уровне построения и изложения содержания курсов по различным химическим дисциплинам. Несмотря на согласованные усилия всего преподавательского состава в последовательном осуществлении принципа преемственности, многие студенты не видят никакой связи между тем, что они учили раньше, и тем, что проходят сейчас (в рассмотренных примерах связи неорганика — аналитика, неорганика — квантовая химия).

Традиционно принято считать, что знания, которые систематически преподаются и часто используются, прочнее удерживаются в памяти. Тем не менее, именно результаты выживаемости знаний по неорганической химии подтверждают обратное. На I курсе это практически единственная химическая дисциплина, материал систематически излагается на лекциях и постоянно становится вновь востребованным на семинарских, практических и лабораторных занятиях. Лабораторный практикум второго семестра ярко демонстрирует последовательное применение принципа преемственности. При обосновании методики синтеза и описании свойств полученного вещества необходимо оценить термодинамическую возможность лежащей в ее основе ре-

акции, константы равновесия процессов, окислительно-восстановительные свойства реагентов и продуктов, привлекая знания умения и навыки, полученные в первом семестре при изучении общей химии. Таким образом, в процессе выполнения индивидуального задания по синтезу определенного соединения студент должен их творчески применять, что должно способствовать лучшему пониманию и закреплению в памяти материала. К сожалению, этого не происходит. Проблемы возникают даже с выполнением задания по приготовлению раствора заданной молярной концентрации. С теми же проблемами сталкиваются и преподаватели других химических вузов [1]. Так, имеются данные, что по медицинским специальностям примерно 50 % студентов не знают круга кровообращения, 70 % — желез внутренней секреции и их гормонов, то есть тех базовых знаний, которые необходимы для работы каждого врача [2].

Может быть, наоборот, то, что слишком часто повторяется, перестает восприниматься осознанно? Что же запоминается? Естественно, механизмы запоминания у разных индивидуумов различны, но в подавляющем большинстве случаев запоминаются какие-то яркие образы-сигналы. В наших тестах практически все способны верно ответить, что золото в заметных количествах растворяется в царской водке (два ярких символа: золото и царский), что растворение гидроксида меди в аммиаке связано с образованием комплекса (ярко-синий цвет), какая схема перекрывания орбиталей соответствует образованию σ -связей (четкая графическая картинка). Срабатывает реакция на яркую деталь — тот же механизм, что и в рекламе. Ориентация на запоминание ярких и необычных фактов, как правило, закладывается уже в школе, особенно в профильных классах, лицеях и гимназиях, часто при отсутствии системных знаний по основным вопросам программы, способности применить их в «невыученной» ситуации. Привычка опираться на память, а не на логику, сохраняется и в вузе.

Рассмотренный механизм запоминания, вероятно, позволяет наиболее эффективно усваивать знания так называемого первого уровня или репродуктивные знания. Они воспроизводятся в той же форме, в которой преподаются (знание названий и имен, конкретных фактов и определений и т. п.). Но при современном потоке информации запомнить все невозможно, какие бы яркие «этикетки» на факты мы не приклеивали. Для формирования действительно прочных знаний более высоких уровней должны быть задействованы другие механизмы, основанные на формировании причинно-следственных связей, ассоциативных рядов, способности к анализу и т. п. Современный специалист должен уметь творчески использовать информацию, накопленную в данной области науки, постоянно пополнять свои знания, анализировать и обобщать новые сведения, принимать решения на основе полученных знаний и опыта, планировать и прогнозировать дальнейшее развитие в выбранном направлении профессиональной деятельности. Определенным позитивным шагом в этом направлении могло бы стать, на наш взгляд, повышение роли самостоятельной работы студентов при изучении общепрофессиональных и специальных дисциплин, а также дисциплин специализации. Собственный опыт применения теоретических знаний для решения конкретных познавательных задач должен способствовать прочному закреплению знаний и, возможно, поможет частично решить проблему их выживаемости.

Вероятно, еще одним способом борьбы с «забываемостью» знаний могло бы стать более рациональное построение программы учебного курса. В целом в учебные программы для старших курсов довольно редко включается материал, рассматриваемый на младших курсах (предполагается, что он и так известен). В некоторых случаях сам лектор «освежает» необходимые знания, что, по-видимому, не способствует их активному «вспоминанию». Более эффективным, как нам кажется, является самостоятельная активизация прежних знаний слушателями. Практически это может быть реализовано включением в программу фрагментов учебного материала, изучаемого на младших курсах, но предназначенного для самостоятельного повторения на старших, а также создания механизма кратковременного контроля этого вида деятельности во время лекции или практических занятий. Возможно, в этом контексте имеет смысл разрабатывать краткие обобщающие спецкурсы, позволяющие систематизировать и активизировать полученные ранее знания (такие, например, как «Равновесия в водных растворах», «Методы решения задач по общей и неорганической химии», «Прикладная квантовая химия», читаемые на кафедре неорганической химии).

Все эти подходы эффективны лишь в том случае, если удастся изменить менталитет обучаемых, то есть заставить их перейти от пассивно-потребительской позиции в учебном процессе к активно-созидательной позиции сотрудничества в поиске истины. Это задача не из легких и требует напряженной работы обеих сторон — преподавателей и студентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курило И. И., Орехова С. Е., Дудчик Г. П. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 231—235.
2. Педагогическая дилемма [Электрон. ресурс]. 2007. Режим доступа : <http://sunhome.ru/psychology/51880/>.

УДК 378.180.6

М. М. ШАЛАШОВА

ПРОБЛЕМА ИЗМЕРЕНИЯ КОМПЕТЕНТНОСТИ ВЫПУСКНИКОВ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ ВУЗОВ

Одним из направлений модернизации системы высшего образования является разработка идей компетентностного подхода. Важным показателем качества преподавания при этом становятся не только знания, умения студентов, но и наличие у них опыта решения жизненных проблем, социальных функций, практических навыков деятельности, то есть речь идет о сформированности компетентности выпускника вуза.

Под компетентностью принято понимать интегральное качество личности, характеризующее готовность решать проблемы, возникающие в процессе жизни и профессиональной деятельности, с использованием знаний, опыта, индивидуальных способностей.

Требования, предъявляемые к уровню подготовки выпускников педагогических вузов, отражены в государственном образовательном стандарте. Однако ни действующие в настоящее время стандарты высшего профессионального образования, ни квалификационная характеристика учителя не предусматривают возможности оценки качества подготовки выпускников на основе такого показателя, как их компетентность, готовность к будущей профессиональной деятельности. Основная причина состоит в том, что стандарт ориентирован на узкую специализацию подготовки кадров. При этом стандарт и квалификационная характеристика по своей сути как бы предполагают необходимость формирования таких качеств, которые мы называем ключевыми компетенциями. Поэтому дополнением традиционной системе подготовки специалиста становится компетентностная модель, которая завоевывает все больше сторонников, так как она в большей степени соответствует требованиям современной действительности.

В статье рассмотрены методы измерения компетентности выпускников педагогических вузов, предлагаемые автором статьи, основанные на анализе имеющейся информации и опыта работы в Арзамасском государственном педагогическом институте.

Содержание высшего образования рассматривается нами как уровень достижений, выражаемый в совокупности компетенций, которыми должен овладеть выпускник вуза. В процессе обучения в педвузе у студентов формируются и развиваются методологические, общекультурные, методические, предметно-ориентированные и аутопсихологические компетенции.

Отметим, что компетентность не сводится к набору компетенций и не является суммой знаний, умений и навыков, так как включает в себя еще и мотивационную, социальную и поведенческую составляющие. Она имеет практико-ориентированную направленность и проявляется через призму личностных особенностей только в процессе деятельности. Поэтому деятельностный подход лежит в основе как формирования, так и измерения компетентности студента.

Во время обучения в вузе у студентов формируется базовый уровень его компетентности, развитие которого будет происходить в процессе дальнейшей педагогической деятельности и самосовершенствования. Одним из средств измерения профессиональной компетентности учителя является портфолио.

Оценка тех или иных достижений, входящих в портфолио, может быть как качественной, так и количественной. В отделах образования целесообразно создавать структуры, задачей которых будет являться разработка механизмов для построения портфолио учителей. Данную роль может выполнять экспертный совет, который определит состав портфолио, в котором, наряду с дипломами олимпиад и конкурсов, должны рассматриваться документы, полученные на курсах повышения квалификации, отражающие участие в научно-практических конференциях и другие. Совет определяет критерии оценивания, устанавливает шкалу баллов и их удельный вес в суммарном образовательном рейтинге педагога, а также порядок исчисления. Большое значение в оценивании компетентности педагога играют достижения его учащихся, отзывы коллег и родителей, характеризующие уровень профессиональной пригодности учителя.

Реально оценить состоятельность выпускника вуза как профессионала может только работодатель. Однако решить проблему готовности выпускников высшей школы к жизни и деятельности необходимо именно на завершающем этапе обучения в вузе. Оценить компетентность трудно, так как данная переменная является латентной, поэтому перед специалистами стоит задача разработки инструментария ее измерения. Особую трудность вызывает то обстоятельство, что для определения уровня компетентности выпускника вуза необходимо иметь сведения об успешности его деятельности в профессиональной сфере, с которой он почти не сталкивался. Государственные аттестационные комиссии вынуждены выносить решение о компетентности выпускника по результатам защиты выпускной квалификационной работы и комплексного экзамена, хотя все понимают недостаточность этой процедуры. Поэтому компетентностный подход к формированию образа выпускника — это шаг в сторону внешних субъектов оценки, поиск новых путей измерения данного качества. Обязательному оцениванию при этом подлежат те составляющие компетентности, которые определяют профессиональную пригодность работника. В свою очередь, индивидуальные особенности человека также оказывают влияние на процесс выполнения профессиональных задач, и именно они составляют основу творческого стиля его работы. Данные качества вариативны, определяются спецификой развития личности, как индивидуума, так и специалиста, и не требуют контроля.

При выборе средств измерения компетенций у студентов автором данной статьи выбирались те, которые помогают выявить не только содержательный, но и деятельностный компоненты подготовленности выпускника. Последний выражается в создании ситуации для демонстрации или применения компетенций.

Данный путь предусматривает проведение следующих мероприятий.

1. Применение в учебном процессе практико-ориентированных и ситуационных заданий, направленных на выявление ключевых и предметных компетенций выпускников.
2. Обязательная публичная защита курсовых и выпускных квалификационных работ.
3. Введение в практику промежуточного контроля подготовки к комплексным экзаменам.
4. Включение в итоговый государственный экзамен интегрированных заданий профессиональной направленности.
5. Разработка и применение тестов базовой компетентности.
6. Составление портфолио студентов.

Не рассматривая подробно возможности всех средств измерения, мы хотели бы акцентировать внимание на некоторых из них.

Тесты базовой компетентности (часто их называют квалификационные тесты) позволяют контролировать уровень теоретической готовности студентов к демонстрации компетенций. Отбор тестовых заданий производится на основе принципов системности, научности знаний, их практической направленности, учета внутрипредметной и межпредметной интеграции. Специфической особенностью содержания тестовых заданий в квалификационных тестах является их практико-ориентированная направленность. Содержание

заданий в таких тестах отличается от традиционных тестовых заданий своей практической направленностью. Поскольку тесты на компетентность являются, как правило, критериально-ориентированными, то показателем уровня сформированности признака можно считать от 60 до 70 % выполнения заданий теста. Однако область применения данных тестов ограничена в силу специфики данного инструментария специализации. Поэтому к более эффективным измерителям компетенций относят практико-ориентированные и ситуационные задания, которые можно широко использовать в учебном процессе.

Такие задания формулируются в форме межпредметных или интегрированных задач, предполагающих решение проблем, которые могут возникнуть либо в обыденно-практической жизни, либо в профессиональной деятельности. В качестве примера приведем практико-ориентированное задание, которое можно рекомендовать для оценивания предметных компетенций будущего учителя химии.

Практико-ориентированное задание. Одним из способов определения в лабораторных условиях содержания серебра в его сплаве является реакция с так называемой пробирной кислотой, представляющей собой раствор 3 см³ концентрированной H₂SO₄ и 3 г K₂Cr₂O₇ в 32 см³ воды. Каплю раствора наносят на поверхность изделия в незаметном месте. Под действием окислителя в сернокислой среде образуется Ag₂SO₄, который быстро превращается в нерастворимый осадок Ag₂Cr₂O₇ красного цвета. Он особенно хорошо заметен на поверхности, если каплю осторожно смыть водой. Красный осадок легко удаляется механическим путем, на изделии остается лишь заметное светлое пятнышко. Напишите уравнения химических реакций, о которых идет речь в данном методе. Определите содержание серебра в изделии при помощи данного способа.

Перед педагогом всегда стоит вопрос — как оценить выполнение того или иного задания. В данном случае мы поставили перед собой еще более серьезную задачу: как с помощью заданий, подобных приведенному, оценить сформированность компетенций.

Для оценивания практико-ориентированных заданий можно предложить следующие критерии, приведенные в таблице.

**Измерение предметных компетенций
с помощью практико-ориентированных заданий**

Номер задания	Критерии измерения				Итого
	Формулирование представленной информации в виде проблемы (от 0 до 2 баллов)	Предложение способа решения проблемы (от 0 до 2 баллов)	Обоснование способа решения проблемы (от 0 до 2 баллов)	Демонстрация способа решения проблемы (от 0 до 2 баллов)	
1					
2...					

Примечание. 0 баллов — не сформирован признак, 1 балл — признак четко не выражен, 2 балла — признак выражен четко. Максимальная оценка одного задания 8 баллов.

Для измерения компетенций можно рекомендовать ситуационные задания, которые включают не только подробное описание ситуаций (как предметно-ориентированных, так и педагогических), но и перечень заданий. Результатом выполнения таких заданий является демонстрация компетенций студентов в виде защиты проекта, коллективного анализа педагогической ситуации, экспериментального подтверждения варианта решения задачи. В качестве примера оценивания химических компетенций обучающихся можно рассмотреть ситуационное задание.

Описание ситуации и задания к ней. Несмотря на исключительное многообразие выпускаемых зубных паст, в состав любой из них обязательно входят вещества с определенными функциями: абразивы для механической очистки зубов и полировки их поверхности; очищающие пенообразующие вещества с высокой поверхностной активностью; связующие и загустители, обеспечивающие однородность состава и его пластичность. В лечебно-профилактические пасты обязательно добавляют вещества с антисептическими свойствами для профилактики воспаления десен и фториды для профилактики кариеса. На тюбике зубной пасты «Пепсодент — плюс» указан ее состав: монофторфосфат натрия, оксид алюминия, лаурилсульфат натрия, оксид титана(IV), карбоксиметилцеллюлоза, вкусовые и ароматические вещества, сахарин, бензойная кислота. В то же время пожилые люди до сих пор не признают зубной пасты и чистят зубы только мылом, и у многих из них зубы хорошо сохранились.

1. Выясните, какую функцию выполняет каждый из компонентов в составе зубной пасты (при выполнении задания можно пользоваться дополнительной литературой, источники при этом выберите самостоятельно).

2. Объясните, почему мыло можно использовать вместо зубной пасты.

3. Рассмотрите достоинства и недостатки использования мыла и зубной пасты в качестве средства гигиены полости рта.

4. Предложите Ваш вариант решения проблемы «Как улучшить качество зубной пасты?». Ответ обоснуйте.

Процесс оценивания ситуационных заданий предполагает проверку не только предметных знаний и умений, но и сформированности ключевых компетенций (информационных, коммуникативных и др.), а также предусматривает их демонстрацию. Оценка выполнения задания носит количественный характер от 0 до 3 баллов:

- 0 баллов — студент не может сформулировать проблему, представленную в задании;

- 1 балл — студент формулирует поставленную проблему, сформированы изолированные знания и умения, однако отсутствуют интегрированные понятия и умения, в результате чего допущены ошибки в решении и задание не выполнено;

- 2 балла — задание выполнено, студент применяет теоретические знания для решения поставленной проблемы, способен работать с различными носителями информации, однако не сформированы предметные компетенции, вследствие чего студент испытывает затруднения в демонстрации способов решения задачи;

- 3 балла — задание выполнено как в теоретическом, так и в практическом плане, студент легко демонстрирует свою компетентность по данному вопросу.

Таким образом, в ходе исследования нами установлено, что проблема измерения компетентности выпускников вузов актуальна и требует практического решения. Поскольку компетентность не поддается прямой диагностике, следует применять средства измерения, которые носят деятельностный характер и имеют высокую степень мотивации для демонстрации компетенций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модернизация общего образования: оценка образовательных результатов: Книга для учителя / Под ред. В. В. Лаптева, А. П. Тряпицыной. СПб.: Союз, 2002. 112 с.
2. Зимняя И. А. // Высшее образование сегодня. 2002. № 5. С. 34—42.
3. Шадриков В. Д. // Высшее образование сегодня. 2004. № 8. С. 26—31.
4. Введенский В. Н. // Педагогика. 2003. № 10. С. 51—55.

УДК 544.18:371.67

**ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, ВАДИМ Э. МАТУЛИС,
О. А. ИВАШКЕВИЧ**

ПРИКЛАДНАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВУЗОВ

По своим возможностям современные квантовохимические методы превосходят любые из существующих экспериментальных методов, в том числе такие эффективные, как ядерный магнитный резонанс и рентгеноструктурный анализ. Это обусловлено исключительно высокой информативностью и точностью современных расчетных методов. Так, в результате одного расчета можно получить информацию о геометрических параметрах молекулы, распределении электронной плотности, зарядах на атомах, энергии и коэффициентах молекулярных орбиталей, колебательном спектре молекулы и т. д. Методами квантовой химии можно рассчитывать любые характеристики молекул, доступные экспериментальному измерению. Кроме того, квантовохимические методы позволяют исследовать параметры, объекты и процессы, которые экспериментально изучать в принципе невозможно. В частности, это относится к геометрической структуре переходных состояний.

На химическом факультете БГУ читается специальный курс «Прикладная квантовая химия». В 2007 г. авторами настоящей работы и указанного специального курса выпущено учебное пособие «Прикладная квантовая химия» [1] с грифом Министерства образования Республики Беларусь для студентов химических и физических специальностей вузов республики. Основная цель пособия заключается в том, чтобы ознакомившиеся с ним могли составить представление о возможностях разработанных к настоящему времени методов и программных пакетов и их применимости для корректной оценки тех или иных физико-химических свойств молекул и других объектов, а также для исследования различных физико-химических процессов. В пособии содержится большое количество примеров конкретных научных задач и их решения при помощи расчетных методов квантовой химии с использованием одной из

самых мощных программ GAUSSIAN. Для рассмотренных примеров приведены тексты входных заданий для программы GAUSSIAN, а также фрагменты выводимых программой результатов расчета и их анализ. В пособии рассматриваются вопросы, связанные с планированием исследования, выбором адекватного уровня теории для решения различного рода задач и т. д.

Данная статья посвящена курсу «Прикладная квантовая химия» и преследует следующие основные цели.

1. Изложить задачи и структуру курса.
2. Рассмотреть некоторые особенности представления материала на лекциях, в частности использование компьютерных презентаций в лекционном курсе.
3. Привести типы заданий, которые студенты выполняют на практических занятиях, а также пример конкретной практической работы и способ ее проведения.

ЗАДАЧИ И ПРОГРАММА КУРСА

В отличие от общего курса «Квантовая химия», целью которого является ознакомление студентов с теоретическими основами квантовой химии и в котором большое внимание уделяется математическому аппарату, основная цель специального курса «Прикладная квантовая химия» заключается в том, чтобы научить студентов решать разнообразные прикладные задачи при помощи современных компьютерных программ. По окончании курса студенты должны не только иметь теоретические представления о методах расчетов, но и владеть определенными навыками выполнения квантовохимических расчетов: вводить исходные данные (геометрические параметры молекулы и т. д.); разбираться в аббревиатурах различных уровней теории и уметь выбирать метод расчета, адекватный поставленной задаче; уметь анализировать и представлять выводимые программой результаты расчетов. В связи с этим в ходе курса необходимо решить следующие задачи.

1. Кратко ознакомить студентов с необходимым для проведения расчетов теоретическим материалом. В первую очередь это представления о поверхности потенциальной энергии (ППЭ), стандартные базисные наборы, а также приближения, используемые при решении уравнения Шредингера (метод Хартри-Фока, теория возмущений MP2, методы конфигурационных взаимодействий CI и теория функционала плотности DFT).

2. Познакомить студентов с возможностями современных методов расчета, а также подходами и моделями, которые используются для решения различного рода исследовательских задач. Для этого на лекциях рассматриваются разнообразные прикладные задачи (нахождение стационарных точек на ППЭ, расчеты ИК- и фотоэлектронных спектров (ФЭС), расчеты термодинамических функций, расчеты термодинамических и кинетических параметров химических реакций, исследование влияния природы растворителя на свойства молекул и т. д.) и обсуждаются методы их решения. Для повышения наглядности при решении задач на лекциях используются компьютерные презентации.

3. Научить студентов проводить расчеты на компьютерах с использованием программ GAUSSIAN и Hyper Chem. Это делается во время практических занятий.

Курс «Прикладная квантовая химия» включает 24 лекционных часа и 10 часов практических занятий на компьютерах. В отличие от курса «Квантовая химия» математический аппарат на лекциях используется в минимальном количестве, а основное внимание уделяется рассмотрению прикладных задач, позволяющих лучше усвоить теоретический материал. Пример прикладной задачи, которая рассматривается на лекции в теме ППЭ, будет приведен в следующем разделе. Практические занятия построены следующим образом. Первая работа посвящена знакомству с программами — студенты учатся задавать входное задание для программы GAUSSIAN и проводить расчеты стационарных точек на ППЭ для простейших молекул. Занятия 2 и 3 посвящены исследованию строения и свойств отдельных молекул в газовой фазе, занятие 4 — расчету параметров химических реакций, и занятие 5 — исследованию влияния растворителя на свойства молекул.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРЕЗЕНТАЦИЙ В ЛЕКЦИОННОМ КУРСЕ

Практически на каждой лекции используются компьютерные презентации, целью которых является ознакомление студентов с интерфейсом программных пакетов и демонстрация того, как вводить исходное задание и выполнять расчеты, а также как наглядно представлять и анализировать результаты расчетов. Такой подход позволяет студентам лучше подготовиться к предстоящим практическим занятиям.

Кроме того, использование компьютерных презентаций позволяет наглядно представить сложный для усвоения материал. Рассмотрим использование компьютерной презентации на лекции № 2, посвященной ППЭ.

На ППЭ имеются два типа стационарных точек, интересующих химика — точка минимума и седловая точка. В качестве примера в презентации рассматривается ППЭ инверсии аммиака (рис. 1).

Обычно у студентов возникают трудности с пониманием того, что такое седловая точка. С помощью компьютера можно наглядно представить участок ППЭ в области седловой точки. Видно (см. рис. 1), что окружение вокруг этой точки действительно напоминает седло. Следует отметить, что нарисовать подобный рисунок на доске мелом совсем непросто. Известно, что седловая точка является максимумом на пути реакции и минимумом относи-

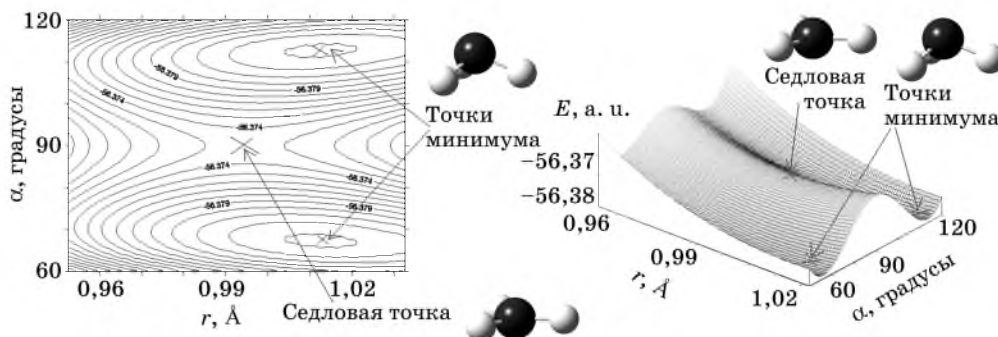


Рис. 1. ППЭ инверсии аммиака

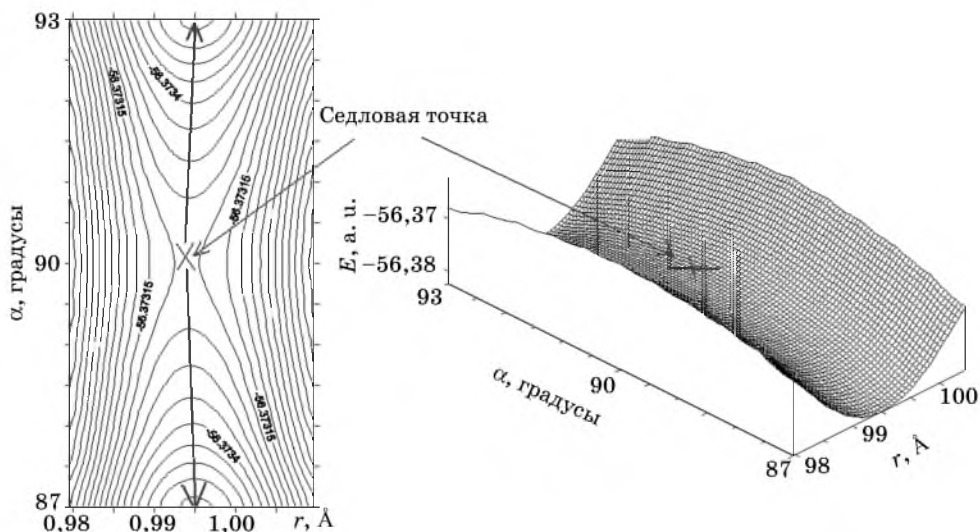


Рис. 2. Участок ППЭ в области седловой точки. Направление спуска из седловой точки в точки минимума (путь реакции) показано стрелками

тельно любых других изменений ядерных координат. На рис. 2 показано направление спуска из седловой точки в точки минимума.

С математической точки зрения в седловой точке одна силовая постоянная отрицательна и соответствует «минимуму» колебанию. Смещения атомов для этого колебания соответствуют пути реакции, то есть данное колебание стремится вернуть молекулу из плоского переходного состояния в пирамидальную форму, соответствующую минимуму на ППЭ. Для увеличения наглядности в презентации приводится анимация колебаний в переходном состоянии, а также всего пути реакции. Таким образом, студенты могут наблюдать за всеми изменениями, которые происходят с молекулой при ее движении по ППЭ вдоль пути реакции.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Практические занятия со студентами проводятся в компьютерном классе химического факультета БГУ. На этих занятиях студенты самостоятельно проводят расчеты с использованием современных пакетов программ. Задания подобраны так, чтобы не только научить студентов пользоваться программами, но и продемонстрировать разнообразные возможности квантовой химии для проведения научных исследований. В качестве примера рассмотрим задание практической работы № 3. В этом задании необходимо установить структуру анионного тримера серебра на основании результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных по ФЭС [2]. Данная задача интересна тем, что для ее решения необходимо совместное использование экспериментальных и теоретических методов. Как видно из рис. 3, сам по себе экспериментальный ФЭС не может напрямую указывать на строение кластера. Поэтому для решения задачи необходимо рассчитать ФЭС для различных структур, соответствующих минимумам на ППЭ, и сравнить его с экспериментальными данными.

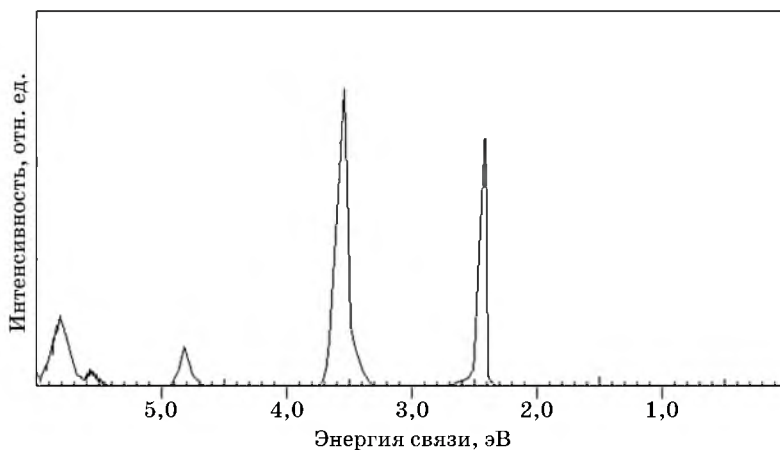


Рис. 3. Экспериментальный ФЭС анионного тримера серебра

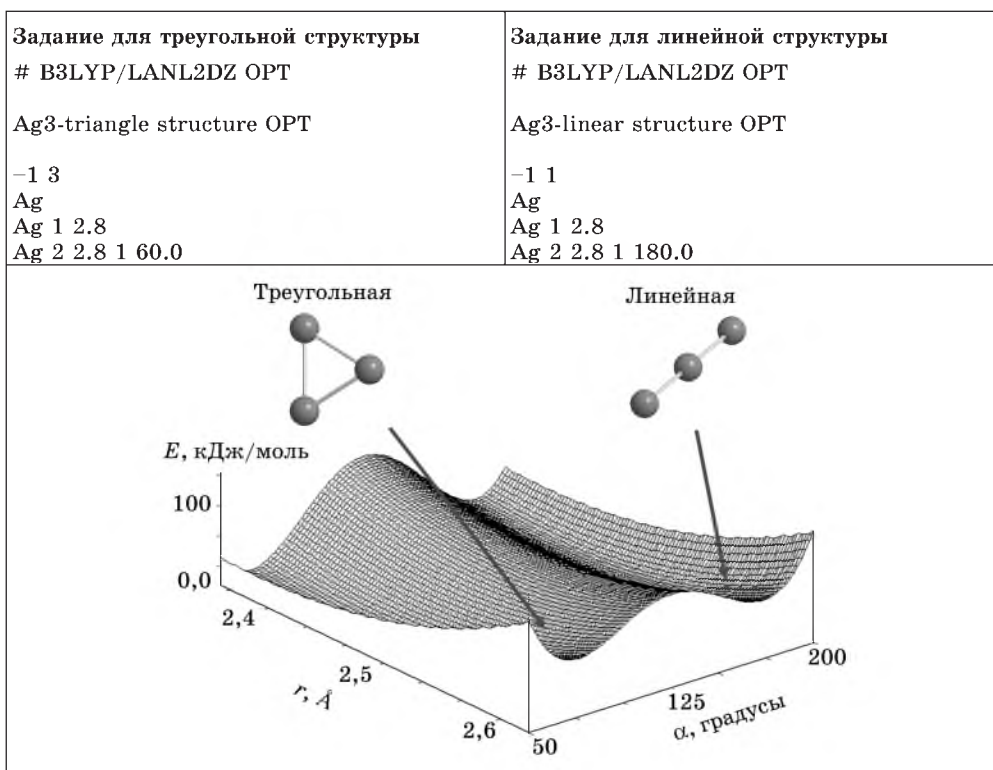


Рис. 4. Структуры, соответствующие минимумам на ППЭ анионного тримера серебра и входное задание для программы GAUSSIAN

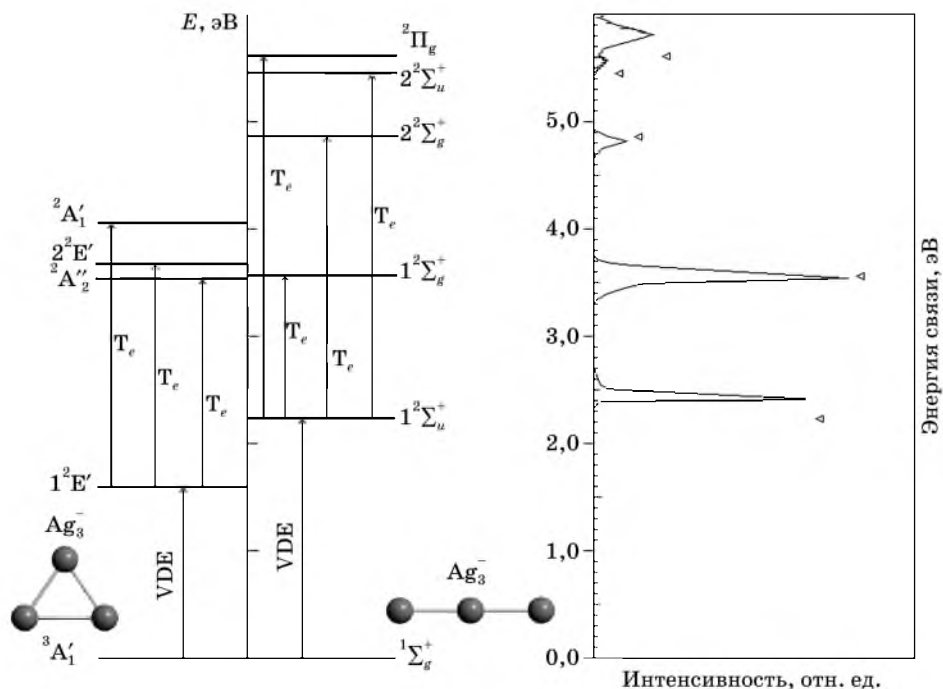


Рис. 5. Рассчитанный для двух изомеров и экспериментальный ФЭС анионного тримера серебра

В процессе выполнения работы студенты сначала проводят оптимизацию геометрических параметров структур, соответствующих минимумам на ППЭ кластера Ag_3^- . Таковых две — линейная и треугольная (рис. 4). Входное задание для программы GAUSSIAN, которое необходимо ввести студентам для оптимизации геометрических параметров, также представлено на рис. 4. Полученные в результате оптимизации геометрические характеристики кластерных анионов используются для расчета фотоэлектронного спектра. Далее рассчитанный для двух изомеров ФЭС сопоставляют с экспериментальными данными. Результаты расчетов приведены в таблице и на рис. 5.

Рассчитанные для двух изомеров и экспериментальные характеристики ФЭС анионного тримера серебра

Структура	VDE*, эВ	VDE + T_{e1} **, эВ	VDE + T_{e2} , эВ	VDE + T_{e3} , эВ	VDE + T_{e4} , эВ
Линейная	2,229	3,565	4,848	5,434	5,571
Треугольная	1,589	3,504	3,661	4,033	4,245
Эксперимент [3]	2,43	3,62	4,83	5,57	5,80

* Энергия вертикального отрыва электрона от анионного кластера.

** Энергия вертикального перехода нейтрального кластера из основного электронного состояния в возбужденное состояние.

Как видно из данных таблицы и рис. 5, результаты расчетов ФЭС для линейной структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными, тогда как в случае треугольной структуры результаты расчетов не согласуются с экспериментом. Следовательно, экспериментально наблюдается линейная структура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что квантовохимические расчеты являются не менее востребованными, чем экспериментальные методы исследования (например ЯМР, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и т. д.). В современных учебниках, в частности, по органической химии, для объяснения реакционной способности веществ и механизмов некоторых реакций часто привлекаются результаты квантовохимических расчетов. Вместе с тем квантовая химия не способна полностью заменить эксперимент. Наиболее полными являются исследования, в которых решение задачи достигается путем совместного использования экспериментальных и расчетных методов. Именно такого рода подходам уделено наибольшее внимание в учебном пособии «Прикладная квантовая химия» и соответствующем специальном курсе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Прикладная квантовая химия: учебное пособие. Минск : БГУ, 2007. 143 с.
2. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2003. Vol. 664—665C. P. 291—308.
3. Handschuh H., Cha C. Y., Bechthold P. S., Ganteför G. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406—6422.

УДК 371+378.09

Д. И. МЫЧКО, Ж. А. ЦОБКАЛО,
Н. И. ТРУС

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ КУЛЬТУРЫ УЧАЩИХСЯ В СИСТЕМЕ СРЕДНЯЯ ШКОЛА — ВУЗ

В условиях стремительного перехода к новому типу цивилизационного развития [1], к обществу, определенному как «knowledge-value society» [2], перед средней и высшей школой вновь возникла задача: обновить систему социокодов или надбиологических программ человеческой деятельности, транслируемых подрастающему поколению в процессе его социализации, адекватных формирующемуся типу культуры современной эпохи.

В дидактической проекции решение обозначенной задачи сводится к определению того уровня развития культуры личности, который должен быть принят в качестве общественно одобряемой нормы ее образованности, а так-

же к определению тех методов, использование которых в учебно-воспитательном процессе будет способствовать формированию личности со свойствами, соответствующими установленной норме.

В иерархии современных мировоззренческо-ценностных установок, которые предопределяют жизненные устремления, нормы поведения, стиль мышления, идеалы, способы деятельности любого человека, т. е. все то, что определяет культуру личности, приоритетное положение занимают надбиологические программы, ориентирующие личности на творческий характер деятельности, в результате которой и возможно устойчивое развитие цивилизации. В этом суть доминирующего положения в идеологии нашего государства, взявшего курс на развитие за счет мощной инновационной деятельности, одним из главных ресурсов которой является творческий потенциал нации [3].

В соответствии с этими установками человек, чтобы полноценно вписаться в современный социум, должен испытывать постоянную потребность в саморазвитии на основе новых научных знаний, предъявлять готовность к максимально быстрой их передаче в виде наукоемкого инновационного продукта в промышленность и социальную среду. При этом познавательная активность должна сочетаться с самостоятельностью и личной ответственностью в принятии решений, с пониманием необходимости работать в условиях риска и динамичного спроса [4].

Развитие таких качеств личности является непрерывным процессом, но как целенаправленный процесс оно должно начинаться в школе и получать развитие в вузе. Наиболее адекватным способом решения задачи по развитию творческого потенциала личности, как показано нами ранее [5—7], является систематическое вовлечение учащихся в учебный исследовательский процесс. Ожидаемым результатом этого процесса является формирование на первом этапе учебно-исследовательской культуры учащихся [8], а затем и в целом исследовательской культуры.

В статье рассмотрена разработанная авторами теоретическая модель развития **исследовательской культуры учащихся** как системы социально значимых качеств личности, активно реализующихся в индивидуальной продуктивной познавательной деятельности, результатом которой является создание новых знаний или изменение информационной ценности имеющихся знаний.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились в рамках культурологического подхода (В. С. Библер, А. П. Огурцов, Л. С. Выготский и др.).

С учетом того, что исследовательская культура учащихся представляет собой сложное явление для изучения процесса ее развития нами использован метод моделирования. При разработке модели нами учитывался ранее накопленный опыт построения модели формирования исследовательских умений С. П. Арсеновой, «приглашение к исследованию» Дж. Шваба, технологии обучения исследованию С. Парнса.

Эффективность разработанной модели оценена в экспериментальном исследовании, осуществлявшемся поэтапно в течение 6 лет на базе Лицея БГУ, средних школ № 10, № 83 и № 145 г. Минска, Минского государственного областного лицея, школы «Юный химик» при химическом факультете БГУ,

в группе углубленного изучения химии и биологии летнего профильно-оздоровительного лагеря «Вектор».

Диагностирование исходного (этап 1), промежуточных (этап 2, 3) и итогового (этап 4) уровней развития исследовательской культуры проводилось методом анализа ученического отчета о выполненной исследовательской экспериментальной работе с последующей статистической обработкой полученных данных.

В качестве методического инструментария, способствующего реализации модели, в учебно-воспитательном процессе были использованы разработанное авторами учебное пособие «Химия: исследовательский практикум для учащихся Лицея БГУ» [9], которое отражает содержание и методику выполнения межпредметных исследовательских заданий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В контексте нашей работы процесс развития исследовательской культуры учащихся (ИКУ) мы видим как системное образование, направленное на развитие творческого потенциала каждого ученика через его систематическое вовлечение в учебный исследовательский процесс.

Под моделью развития исследовательской культуры учащихся при изучении химии следует понимать описание процесса качественного и количественного изменения характера деятельности учащихся под руководством учителя.

В разработанной структуре модели развития ИКУ выделены следующие блоки: целевой, содержательный, процессуальный и результативный.

Целевой блок включает в себя описание компонентов ИКУ, развитие которых является целью реализации данной модели. Эта цель, в свою очередь, является соподчиненной целям всего учебно-воспитательного процесса.

Компоненты ИКУ выделены нами с учетом структуры исследовательской деятельности, которая включает в себя субъекта исследовательской деятельности с его потребностями, мотивами, целями, сам процесс исследования, средства его осуществления и продукт, отвечающий определенным нормам.

К компонентам ИКУ мы отнесли мотивационный (осознание ценности исследования и потребности в нем), когнитивный (совокупность знаний об объекте исследования и методологические знания о способах организации и осуществления исследовательской деятельности), операционный (комплекс умений, необходимых для осуществления познавательного процесса и получения необходимого продукта) и регулятивный (научный стиль мышления и творческая активность, задающие характер исследовательской деятельности).

Содержательный блок модели включает:

- общеобразовательные и специальные учебные предметы;
- факультативные занятия, направленные на ознакомление учащихся с комплексом методологических знаний, закрепление и освоение дополнительных умений поискового характера;
- внеклассные мероприятия, включающие занятия в исследовательских кружках, во время которых формируются организационно-методические умения, расширяется опыт исследовательской деятельности;
- инструментально-дидактические средства, представленные в виде книг, журналов, методических руководств для организации исследования и формирования методологических знаний.

Процессуальный блок, определяющий характер организационно-управленческой деятельности учителя, направленной на создание условий эффективного развития ИКУ и исследовательской деятельности учащихся.

Деятельность преподавателя включает в себя:

- оценку уровня развития исследовательской культуры учащихся;
- планирование процесса формирования ИКУ;
- выбор средств, методов и форм организации исследовательской деятельности;
- разработку заданий для организации исследовательской деятельности;
- формулирование проблемной ситуации и координирование работы учащихся;
- диагностику уровня развития ИКУ.

Деятельность учащихся предусматривает:

- выявление проблемы в полученном задании;
- формулировку цели исследования;
- актуализацию наличных знаний;
- информационный поиск;
- выдвижение и анализ гипотезы исследования;
- планирование исследования и обоснование его плана;
- выполнение исследования;
- анализ результатов исследования.

В ходе разработки модели нами были определены следующие педагогические условия развития ИКУ:

- установка преподавателей на развитие исследовательской культуры учащихся как на ведущую цель образования:

- систематическое вовлечение старшеклассников в целостный процесс осуществления исследовательской деятельности на всех этапах обучения;

- обеспечение поиска и разрешения учащимися лично и социально значимых проблем в ходе осуществления учебного исследования;

- формирование представления о приоритете экспериментальных видов исследовательской деятельности;

- предоставление учащимся свободы выбора творческого коллектива, тематики и уровня сложности исследовательских работ, формы отчета и защиты работы;

- постоянное обновление учебно-методического обеспечения и предварительный процесс формирования готовности учителей к организации исследовательской деятельности учащихся;

- обеспечение личной ответственности за осуществляемую исследовательскую деятельность;

- непрерывное осуществление учителем контроля и корректировки хода выполнения учебного исследования.

Положительная динамика развития ИКУ обеспечивается поэтапным характером его осуществления. Моделируемый процесс развития ИКУ включает несколько этапов: пропедевтический, формирующий и совершенствующий.

Целью пропедевтического этапа является подготовка старшеклассников к участию в исследовательской деятельности. На данном этапе ведущая роль отводится технологии «образец исследования», направленной на ознакомление учащихся со структурой и сущностью исследовательской деятельности.

Цель формирующего этапа — расширение опыта осуществления исследовательской деятельности через систематическое вовлечение учащихся в исследовательский процесс. Используется технология «обучения исследованию» по готовой схеме или методике.

Цель совершенствующего этапа — максимальная самореализация творческого потенциала личности в процессе осуществления исследовательской деятельности. Используется технология «вовлечение в исследование» с самостоятельным использованием учащимися знаний, приобретенных на втором этапе.

Результативный блок модели предусматривает осуществление обратной связи преподаватель — учащийся, самоконтроль и проведение рефлексии осуществленной ими деятельности, а также оценку ожидаемых результатов — достигнутого уровня развития ИКУ. В этом плане проявляется прогностическая функция разработанной модели.

Для оценки эффективности предложенной модели были выделены критерии оценки развития ИКУ (табл. 1).

В соответствии с указанными критериями были определены следующие уровни развития ИКУ.

Первый — низкий, рецептивный уровень развития ИКУ, характеризуемый проявлением врожденной потребности и способности к самостоятельному освоению окружающего мира. На данном уровне для ученика характерна низкая учебно-познавательная активность и слабая развитость исследовательских умений.

Второй — посредственный, репродуктивный уровень, проявляющийся в наличии отдельных умений самостоятельно осуществлять исследовательские процедуры по инструкции. Самостоятельное изучение учебного материала по образцу; познавательный процесс сопровождается слабым интересом.

Третий — удовлетворительный, эвристический уровень характеризуется умением осуществлять все стадии исследования с использованием известных приемов, проявлением устойчивого познавательного интереса к решению поставленной задачи.

Таблица 1

Критериальные показатели оценки уровня развития
исследовательской культуры учащихся

Компонент ИКУ	Критерии развития ИКУ
Мотивационный	Уровень развития познавательного интереса (любопытство, любознательность, теоретический интерес) и характер мотивов (внешний или внутренний, устойчивый или ситуативный)
Когнитивный	Методологическая грамотность — полнота понимания и правильность использования комплекса необходимых для участия в исследовательском процессе методологических и предметных знаний
Операционный	Технологическая готовность — степень самостоятельности, сложность, рациональность выполнения исследовательской деятельности (сформированность умений и навыков)
Регулятивный	Саморегуляция — степень осознанности и самостоятельности оценки и рефлексии процесса исследования, вид проявляемой рефлексии, аксиологичность (соотнесение содержания и способа деятельности с научными нормами); творческая активность, включая целеустремленность и самостоятельность личности в ходе исследования

Четвертый — высокий, творческий уровень. Для него характерны устойчивый познавательный (теоретический) интерес, стремление к самостоятельной трактовке понятий, наличие комплекса методологических знаний и навыков исследовательской деятельности, способность продуцировать собственные предложения по проведению исследования, проводится постоянная рефлексия осуществляемой деятельности, проявляется творческая активность, которая выражается в ненасыщаемой целеустремленности и высокой работоспособности.

Результаты педагогического эксперимента по развитию исследовательской культуры личности старшеклассников при изучении химии, проводимого в перечисленных выше учебных учреждениях в течение 2001—2006 гг. представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты оценки развития исследовательской культуры учащихся

Уровни развития ИКУ	Процент учащихся, достигнувших соответствующего уровня							
	Контрольная группа				Экспериментальная группа			
	Этапы диагностики				Этапы диагностики			
	1	2	3	4	1	2	3	4
4	0	0,99	1,98	3,96	0	3,25	13,01	36,59
3	3,96	7,92	20,79	28,71	3,25	29,27	69,92	63,41
2	27,72	47,52	51,49	67,33	32,52	47,97	17,07	0
1	68,32	43,56	25,74	0	64,23	19,51	0	0

Эксперимент показал эффективность предложенной модели и позволил уточнить педагогические условия ее реализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование функционирования разработанной модели развития исследовательской культуры учащихся показало, что движущим фактором развития ИКУ является мотивация исследователя. Это обусловлено тем, что потребность в исследовании проявляется на уровне основных потребностей человека, поэтому существует возможность формирования устойчивого мотива исследовательского поведения учащихся посредством привлечения их к систематическому осуществлению исследовательской деятельности.

Предложенное учебно-методическое обеспечение в виде исследовательского практикума позволяет на различных ступенях образовательного процесса применять наиболее оптимальные формы, средства, приемы организации исследовательской деятельности, стимулировать познавательную активность учащихся и развивать их исследовательскую культуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степин В. С. // Философы XX века: Вячеслав Степин: Материалы респ. чтений-10. Минск : РИВШ, 2005. С. 120—128.
2. Сакайя Т. Стоимость, создаваемая знанием, или история будущего. Новая постиндустриальная волна на Западе: Антология / Под ред. В. Л. Иноземцева. М. : Academia, 1999. С. 337—372.

3. Мясникович М. В., Лесникович А. И., Дедков С. М. Наука Беларуси на современном этапе: Задачи и организация научной, научно-технической и инновационной деятельности. Минск : Бел. наука, 2006. 214 с.
4. Савостова Т. Л. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 1. С. 114—119.
5. Мычко Д. И. // Хімія: праблемы выкладання. 2000. № 4. С. 35—45.
6. Мычко Д. И., Цобкало Ж. А. // Хімія: праблемы выкладання. 2000. № 5. С. 40—53; № 6. С. 106—112; 2001. № 2. С. 37—72.
7. Цобкало Ж. А., Мычко Д. И. // Химия в школе. 2003. № 8. С. 65—70.
8. Макотрова Г. В. // Педагогика. 2007. № 1. С. 47—52.
9. Цобкало Ж. А., Мычко Д. И., Колевич Т. А. Химия: Исследовательский практикум для учащихся лицея БГУ. Минск : БГУ, 2003. 60 с.

УДК 378.016

В. А. ХАЛЕЦКИЙ

ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ: ОРГАНИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из приоритетных задач белорусского государства является развитие отечественной, конкурентоспособной промышленности, что предъявляет особые требования к подготовке инженерных кадров. Важную роль при этом играет естественнонаучное образование будущего специалиста, и, конечно, уровень его химических знаний.

В связи с этим особенную актуальность приобретает поиск эффективных методов химического образования для студентов инженерных специальностей. Рассмотрим детальнее организацию преподавания дисциплины «Химия» для студентов инженерных специальностей 36 01 01 «Технология машиностроения», 36 01 03 «Технология и оборудование машиностроительного производства» и 37 01 06 «Техническая эксплуатация автомобилей», обучающихся на машиностроительном факультете Брестского государственного технического университета. Обучение студентов данного профиля в вузе начато в 1984 г. Учебные программы по химии, принятые в университете для машиностроительных специальностей в 80—90-е гг., не были адаптированы к потребностям и будущей профессии студентов, что привело к их низкой мотивации и не могло удовлетворять современным требованиям к уровню подготовки специалистов. Для повышения качества химического образования студентов было решено изменить содержание курса. Используя в качестве инварианта традиционный «классический» курс, в него дополнительно включили три вариативных компонента: профильный, экологический и общеобразовательный [1]; в лабораторный практикум были введены профильные лабораторные опыты [1, 2]. Было разработано методическое обеспечение дисциплины, в частности, изданы методические указания к лабораторным и практическим работам, составлен банк задач, подготовлены лабораторные

коллекции и созданы наглядные пособия [3]. Одновременно с этим были исследованы история преподавания химии в технических вузах [4] и зарубежный опыт организации химического инженерного образования [5].

С целью определения эффективности выбранного подхода в 2002—2007 гг. был проведен педагогический эксперимент. Для получения первоначальных сведений о студентах (их уровне химической подготовки, проблемах, которые вызывает у них изучение дисциплины) было организовано анкетирование, в котором в 2002/2003 учебном году приняло участие 110 из 126 или 87,3 % студентов, в 2003/2004 учебном году — 79 из 109 или 69,7 % студентов машиностроительных специальностей первого курса БрГТУ. Вопросы анкеты составляли на основе работы В. Г. Скатецкого [6]. Анкетирование было добровольным, фамилию в анкете студенты указывали по желанию. Наиболее важные результаты анализа анкетирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты анкетирования студентов БрГТУ
перед началом изучения курса химии, %**

Варианты ответов на вопрос анкеты	2002/2003 уч. год	2003/2004 уч. год
<i>Какое учебное заведение Вы закончили до поступления в вуз?</i>		
Средняя школа (непрофильный класс)	35,5	32,9
Средняя школа (профильный класс)	43,6	39,5
из них:		
химический	0,9	3,9
физико-математический	30,0	25,0
экономический	1,8	6,6
филологический	10,9	3,9
Техникум	18,2	23,7
Профессионально-техническое училище	2,7	3,9
<i>Как Вы сами объективно оцениваете уровень своей подготовки по химии?</i>		
Отлично	5,4	1,3
Хорошо	48,2	50,0
Удовлетворительно	38,2	46,1
Неудовлетворительно	8,2	2,1
<i>Что, на Ваш взгляд, является причиной слабой подготовки выпускников школы по химии?</i>		
Сложность учебного материала	23,6	27,6
Необходимость запоминания большого количества учебного материала	27,3	35,5
Недостаточная требовательность учителей	23,6	17,1
Недостаточная помощь со стороны учителей	30,9	31,5
Убежденность, что знания по химии не пригодятся в дальнейшей жизни и профессиональной деятельности	51,8	56,6
Отсутствие навыков самостоятельной работы	30,9	23,7

Проведенный анализ показал, что полученные за два учебных года результаты анкетирования очень близки. Среди студентов около половины закончили профильные физико-математические или химические классы, либо политехнический техникум, что позволяет предположить наличие у них хороших знаний в области математики и естественных наук. Примерно половина студентов оценивает стартовый уровень своих знаний по химии как хороший или отличный. Доля студентов, которые считают свою химическую подготовку неудовлетворительной, относительно невелика. В вопросе о причинах слабой подготовки выпускников школы по химии были предложены для выбора различные варианты ответов. Чаще всего (более чем в половине анкет) студенты были убеждены, что знания по химии не пригодятся в дальнейшей жизни и профессиональной деятельности. Среди разделов химии, которые вызывают наибольшую сложность, были названы химические свойства органических и неорганических соединений, а также расчеты по химическим уравнениям. Полученные результаты подтвердили сравнительно низкий уровень мотивации к изучению дисциплины и большие различия в уровне химической подготовки студентов даже в пределах одной группы, что было необходимо учитывать при отборе материала и организации занятий по курсу химии.

В конце изучения курса химии было проведено повторное анкетирование тех же студентов. В нем в 2002/2003 учебном году приняли участие 91 из 126 или 72,2 % студентов, в следующем 2003/2004 учебном году — 83 из 109 или 76,1 % студентов. Повторное анкетирование также было добровольным, фамилию в анкете студенты указывали по желанию. В первой части анкеты студентам предлагали для выбора различные варианты ответов на вопросы. Результаты анкетирования приведены в табл. 2.

Как показал анализ результатов анкетирования, основными трудностями, с которыми столкнулись студенты при изучении химии, явились интенсивная нагрузка по другим дисциплинам, большой объем учебного материала и относительно слабый уровень школьных знаний. Вместе с тем за год значительно увеличилась доля студентов, которые оценивают свои знания по химии как хорошие или отличные. Если в начале семестра их доля составляла порядка половины, то в конце семестра — более 70 %. Отметим, что самооценка знаний хорошо соответствует результатам экзаменов. Так, 56,6 % студентов в 2002/2003 учебном году сдали экзамен на оценки «отлично» и «хорошо». В 2003/2004 учебном году 72,4 % студентов сдали экзамен на оценки «шесть» и выше. Интересно отметить, что помимо традиционного конспекта лекций — основного источника информации при подготовке к занятиям — большое количество студентов использует также методические указания.

Во второй части анкеты студентам предлагалось несколько открытых вопросов. В частности, на вопрос, какие темы курса химии они считают наиболее важными, подавляющее число студентов отметило коррозию металлов, химию металлов, электролиз. Наименее важными для профессиональной деятельности, по мнению студентов, были такие разделы курса, как строение атома и химическая связь, комплексные соединения, химическая стехиометрия. На вопрос, что понравилось при изучении курса химии, самыми

распространенными ответами были: проведение лабораторных работ, доступность материала, возможность практического применения знаний.

Результаты анкетирования, проведенного в 2002/2003 и 2003/2004 учебных годах, показали, что профилирование курса химии, его ориентация на прикладной характер полученных знаний должны служить для дальнейших изменений в преподавании дисциплины. В связи с этим была продолжена работа по пересмотру содержания лекционного курса и лабораторного практикума.

Второй этап педагогического эксперимента был проведен в 2006/2007 и 2007/2008 учебных годах также со студентами первого курса машиностроительного факультета после изучения ими курса химии. В 2006/2007 учебном году студенты приняли участие в письменном опросе об их отношении к преподаванию химии в университете, результаты которого приведены в [7]. В 2007/2008 учебном году в добровольном анонимном анкетировании приняли участие 95 из 122 (77,9 %) студентов. Были сформулированы открытые вопросы анкеты; полученные ответы были сгруппированы по содержанию. Краткие результаты анкетирования приведены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты анкетирования студентов БрГТУ после изучения курса химии, %

Варианты ответов на вопрос анкеты	2002/2003 уч. год	2003/2004 уч. год
<i>С какими трудностями Вы столкнулись при изучении химии в университете?</i>		
Слабый уровень школьной подготовки	39,6	36,1
Необходимость запоминания большого количества фактического материала	39,6	36,1
Отсутствие навыков самостоятельной работы	13,2	10,8
Отсутствие доступных и понятных учебных пособий по предмету	23,1	10,8
Интенсивная нагрузка по другим дисциплинам	46,2	55,4
Неоправданно высокие требования преподавателей	2,2	1,2
<i>Как Вы сами объективно оцениваете уровень своей подготовки по химии?</i>		
Отлично	3,3	9,6
Хорошо	68,1	63,9
Удовлетворительно	24,2	24,1
Неудовлетворительно	4,4	2,4
<i>Что являлось основным источником информации при Вашей подготовке к занятиям?</i>		
Конспект лекций	94,5	90,4
Методические указания	33,0	53,0
Учебные пособия	18,7	10,8

Таблица 3

Результаты анкетирования студентов БрГТУ в 2007/2008 учебном году

Варианты ответов на вопрос анкеты	2007/2008 уч. год
<i>Считаете ли Вы необходимым изучение химии в университете для студентов Вашей специальности? Почему?</i>	
Да	90,5 %
Химия необходима в будущей профессиональной деятельности	41,1 %
Химия важна для изучения специальных дисциплин (например, материаловедения)	14,7 %
Химия необходима в повседневной жизни	13,7 %
Химия необходима для повышения общего интеллектуального уровня	6,3 %
Химия — важная естественнонаучная дисциплина	2,1 %
Химия помогает понимать сущность природных явлений	1,1 %
Нет	9,5 %
<i>Изменилось ли Ваше отношение к химии в течение семестра? Если да, то каким образом?</i>	
Да, в лучшую сторону	87,4 %
Потому, что химия стала более понятной	33,7 %
Понял, что химия — интересная наука	41,1 %
Нет, как хорошо относился, так хорошо и отношусь	8,4 %
Нет, отношение осталось плохим	4,2 %
<i>Какие источники информации Вы использовали при подготовке к занятиям?</i>	
Конспект лекций	91,6 %
Методические указания	33,7 %
Учебные пособия	56,8 %
Интернет, электронные пособия	2,1 %
<i>Что на Ваш взгляд следует изменить в преподавании химии в университете?</i>	
Увеличить курс химии, изучать два семестра	5,3 %
Увеличить количество лабораторных работ	4,2 %

Результаты анкетирования показали, что после изучения курса химии значительно улучшилось отношение студентов к данному предмету. Большинство студентов (90,5 %) убеждены, что изучение химии необходимо для их профессиональной деятельности. В ответах на вопрос студенты отмечают важность химических знаний как для их специальности, так и в повседневной жизни:

«Изучение химии облегчит изучение моей специальности и поможет мне стать более квалифицированным специалистом».

«Это важный курс для нашей специальности, так как химия — основа машиностроения, именно с ее помощью можно улучшать свойства материалов».

«Повседневная жизнь невозможна без фундаментальных знаний. В курсе химии получил необходимые знания. Было стыдно, что некоторые вещи не знал раньше».

«Химия — часть нашей будущей профессии».

Более того, 87,4 % студентов изменили свое отношение к химии как к учебной дисциплине и как к науке в лучшую сторону. Среди причин чаще всего называлось то, что химия стала для них более понятной и более интересной. Еще 8,4 % студентов не изменили свое позитивное отношение к химии в процессе изучения дисциплины в университете. Интересно отметить, что 6,3 % опрошенных хотя и считают, что изучать химию для студентов их специальности не нужно, но улучшили свое представление о предмете.

Так же как и 5 лет назад при подготовке к занятиям основным источником информации для студентов является конспект лекций (91,6 %). Вместе с тем студенты используют методические указания (33,7 %) и учебные пособия (67,8 %).

Данные анкетирования также показали, что студенты обращают внимание на методику проведения занятий. Среди достоинств лекций 21,1 % студентов отметили их доступность, 15,8 % — большое количество приводимых интересных фактов. Среди достоинств лабораторного практикума 33,7 % опрошенных указывают на большое количество лабораторных опытов, 5,3 % считают, что практикум способствует лучшему пониманию теоретического материала. К недостаткам проведения занятий студенты относят необходимость защиты лабораторных работ (13,7 %).

При анкетировании в 2007/2008 учебном году студентам предлагалось также обозначить темы курса, которые они считают наиболее важными с практической точки зрения, и темы, которые представлялись им наиболее сложными во время изучения. Результаты приведены в табл. 4. К темам, имеющим большое прикладное значение, студенты отнесли такие разделы курса, как коррозия металлов и методы защиты от нее (49,5 %), электролиз (21,1 %), равновесие в растворах электролитов (16,8 %), гальванические элементы (10,5 %), диаграммы состояния (8,4 %). Такие темы курса, как строение атома, химическая связь и химическая стехиометрия не были упомянуты ни разу. Наиболее сложным для студентов оказался материал по диаграммам состояния (22,1 %), комплексным соединениям (16,8 %), ионным равновесиям (15,8 %).

Итоговый экзамен у студентов принимался в письменной форме. Его результаты свидетельствуют о достаточно высоком уровне усвоения студентами полученных знаний. 70,4 % студентов получили оценки «шесть» и выше. В связи с тем, что первая часть экзаменационного задания представляла собой тестовые вопросы, число и тематика которых соответствовали основным разделам курса химии, была возможность установить, имеется ли корреляция между успеваемостью студентов и их отношением к данной теме. Для ее установления по известной методике [8, 9] был рассчитан коэффициент ран-

Таблица 4

**Оценка студентами значимости различных разделов курса химии
в сопоставлении с результатами экзамена**

Тема	Доля студентов, обозначивших данную тему как важную, %	Доля студентов, обозначивших данную тему как сложную, %	Доля правильных ответов на экзамене, %
Химическая стехиометрия	—	—	62,3
Термодинамика	6,3	4,2	43,9
Кинетика	1,0	3,2	60,5
Химическое равновесие	3,2	8,4	50,0
Растворы	5,3	6,3	43,9
Ионные равновесия	16,8	15,8	35,1
Комплексные соединения	2,1	16,8	49,1
Окислит.-восст. реакции	3,2	5,3	57,0
Гальванические элементы	10,5	8,4	53,5
Коррозия металлов	49,5	3,2	56,1
Электролиз	21,1	14,7	50,9
Химия металлов	7,4	5,3	29,8
Диаграммы состояния	8,4	22,0	37,7
Строение атома и химическая связь	—	2,1	43,9
Полимеры	2,1	3,2	39,5

говой корреляции Спирмена (ρ). Коэффициент корреляции между важностью темы для студентов и результатом ответа на экзамене составил $-0,16$, что показывает отсутствие связи между двумя данными признаками. Между сложностью темы для студента и долей правильных ответов на экзамене существует некоторая обратная корреляция (коэффициент Спирмена составляет $-0,36$), т. е. по наиболее сложным темам правильные ответы на экзамене даются реже. Тем не менее, взаимосвязь здесь слабее, чем можно было бы ожидать. Это обусловлено, вероятно, тем, что при подготовке к экзамену студенты уделяют больше времени тем разделам курса, которые воспринимаются как более сложные.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что изменение содержания курса химии за счет включения в него профильной, экологической и общеобразовательной информации, пересмотр содержания лабораторного практикума в сторону его большей прикладной направленности, разработка соответствующего методического обеспечения позволяют:

- значительно увеличить мотивацию студентов к изучению химии, показать значимость химических знаний в будущей профессиональной деятельности инженера;
- изменить отношение к химии как к интересной естественнонаучной дисциплине, которая играет большую роль в повседневной деятельности человека;

• сделать учебный материал более понятным и доступным студентам, повысить их успеваемость. В конечном итоге перечисленные действия позволяют сделать химическое образование в инженерном вузе более эффективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халецкий В. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 235—237.
2. Василевская Е. И., Халецкий В. А., Строкач П. П. // *Хімія — праблемы выкладання*. 2000. № 4. С. 115—120.
3. Халецкий В. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 214—217.
4. Халецкий В. А., Басов С. В. // Техническое и гуманитарное образование в информационном обществе: Материалы респ. науч.-практ. конф. Минск, 2006. С. 47—50.
5. Халецкий В. А., Василевская Е. И. // *Вышэйшая школа*. 2008. (в печати)
6. Скатецкий В. Г. Научные основы профессиональной направленности преподавания математики студентам нематематических специальностей на базе химического факультета университета: Дис. ... д-ра пед. наук. Минск, 1995. 350 с.
7. Khaletski V., Golub N. // *Science and Technology Education in the Central and Eastern Europe: Past, Present and Perspectives: 6th IOSTE Symposium for Central and Eastern Europe*. Šiauliai, 2007. P. 68—71.
8. Тюрин Ю. Н. Непараметрические методы статистики. М. : Знание, 1978. 64 с.
9. Орлов А. И. Нечисловая статистика. М. : МЗ-Пресс, 2004. 513 с.

УДК 37.016:54

Л. П. КРУЛЬ, Л. Б. ЯКИМЦОВА

РАЗВИТИЕ ОБУЧАЮЩЕ-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ПРИНЦИПА НА КАФЕДРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БГУ

Учебный процесс на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Белорусского государственного университета строится таким образом, чтобы в максимальной степени были реализованы подходы, заложенные в основу обучающе-исследовательского принципа (ОИП) в образовании, разработанного под руководством академика А. И. Лесниковича [1]. ОИП заключается в сочетании традиционных методов обучения путем передачи готовых знаний и умений с самостоятельным их приобретением в ходе приобщения к научному творчеству. Перед студентом ставится исследовательская задача, и он совместно с преподавателем должен предложить пути и методы ее решения. Впервые студент может обнаружить, что у преподавателя не всегда имеются готовые ответы на возникающие в процессе работы вопросы, им вместе приходится проработать много научной литературы прежде, чем будет найдено верное направление решения поставленной задачи, и провести большое количество экспериментальных исследований. В результате совместного труда студента и научного руководителя исследовательской работы в большинстве случаев возникают доверительные и доброжелательные отношения, происходит передача знаний и умений «из рук в руки».

В процессе исследовательской деятельности студент учится искать и анализировать научную литературу, приобретает навыки экспериментальной работы, овладевает новыми методами исследования полимеров. Но самое главное — он «учится учиться» [1], то есть самостоятельно приобретать необходимые для выполнения поставленной задачи знания и умения.

ОИП оказался востребованным на кафедре в силу двух основных обстоятельств. Во-первых, большинство ее преподавателей длительное время занимались активной научной работой во главе и в составе лабораторий научно-исследовательских институтов вузов и Национальной академии наук Беларуси (НАН Беларуси). Они сохранили тесные связи с этими учреждениями и продолжают одновременно с преподавательской деятельностью вести научно-исследовательскую работу (НИР). В настоящее время НИР кафедры проводится по 5 госбюджетным темам, 4 из которых входят в государственные программы ориентированных фундаментальных и прикладных научных исследований и 1 — в государственную научно-техническую программу. Кроме того, преподаватели кафедры участвуют в НИР, проводимой в лабораториях структурно-химического модифицирования полимеров, физической химии и модификации целлюлозы, биохимии лекарственных препаратов Учреждения Белгосуниверситета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП). Во-вторых, состояние материально-технической базы кафедры не позволяет организовать качественную подготовку химиков со специализацией «Химия высокомолекулярных соединений» без привлечения возможностей, которые могут предоставить подразделения научно-исследовательских институтов Министерства образования и НАН Беларуси. Эти подразделения также заинтересованы в участии в образовательном процессе, поскольку их связывает с кафедрой общая тематика НИР и то обстоятельство, что значительная часть выпускников кафедры распределяется к ним на работу. В связи с этим многие научные организации и подразделения предоставляют свою экспериментальную базу для прохождения студентами практики и выполнения дипломных и курсовых работ (НИИ ФХП, Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси, НПЦ НАН Беларуси по земледелию, НПЦ НАН Беларуси по продовольствию, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова и др.).

Преподаватели кафедры стремятся приобщить студентов к выполнению НИР на возможно более ранних стадиях обучения. Интерес здесь взаимный. Преподаватель приобретает вначале не очень квалифицированных, зато энергичных и увлеченных помощников в исследовательской деятельности, а студент, помимо расширения и углубления своих знаний, овладевает методологией научного поиска, развивает творческий потенциал, постепенно превращаясь в специалиста, способного быстро адаптироваться в постоянно изменяющихся условиях. Работа по привлечению студентов к научной деятельности начинается со встречи заведующего и преподавателей с распределившимися на кафедру студентами третьего курса. На организационном собрании преподаватели выявляют склонности и круг интересов студентов, знакомят их с тематикой и руководителями НИР, предлагают определиться, по какой теме и под чьим руководством они хотели бы заниматься исследовательской работой. В случае участия в НИР студентов младших курсов наибо-

лее полно реализуется положение о неразрывной связи учебной и научной работы в университете и основное требование университетского образования — воспитание творческой личности через участие в научной работе.

Стремление преподавателей как можно раньше приобщить студентов к научной работе обусловлено тем, что студент должен пройти различные стадии обучения исследовательской деятельности от выполнения сравнительно простых операций экспериментального характера до такого уровня, когда он сам сможет не только воспринимать, но и продуцировать новые знания. Такие умения вырабатываются у студентов только к последнему пятому курсу и укрепляются, если студент продолжает учиться в магистратуре. Чем раньше студент освоит методологию научного поиска, тем более самостоятельно он сможет выполнить квалификационную работу и раньше дорасти до состояния зрелой творческой личности. Применяемые на кафедре основы ОИП позволяют выработать у студентов готовность к решению нетрадиционных задач, умение гибко перестраивать направление и содержание своей деятельности в соответствии с изменившимися условиями или обстоятельствами.

Вынуждены констатировать, что не все студенты с энтузиазмом отзываются на призыв сотрудников кафедры как можно раньше приступить к научной деятельности, чтобы к моменту выполнения курсовых и дипломных работ, достичь такого уровня квалификации, который позволил бы выполнить эти работы практически самостоятельно под общим руководством, а не при непосредственном участии преподавателя. Некоторые студенты сразу признаются, что не собираются связывать свою профессиональную деятельность с наукой, другие теряют к ней интерес по мере того, как узнают, какое большое количество труда и времени необходимо затратить, чтобы получить значимый результат. Но даже в таких случаях преподаватели убеждают студентов продолжать заниматься научной работой с тем, чтобы расширить кругозор, приобрести глубокие знания в области специализации, способность самостоятельно решать новые задачи. В результате учебно-исследовательского процесса студенты совершенствуются, развивают свои способности, приходят к пониманию того, что учиться им придется в течение всей жизни, если они хотят не только стать, но и остаться квалифицированными специалистами. Растет осознание того, что после окончания университета пополнять свое образование им придется самостоятельно, и чем раньше они научатся это делать, тем больше шансов достичь успеха в работе.

Реализация ОИП является важным фактором воспитания студентов. Задачей преподавателя является формирование у студента заинтересованности в учебе, стремления к тому, чтобы он сам захотел знать и уметь как можно больше, выработка у студента потребности в приобретении новых знаний. Другой важный воспитательный момент обучающе-исследовательского подхода — привитие студентам навыков работы в исследовательском коллективе, когда конечный результат зависит от результатов труда каждого из работающих. Отношения в студенческих группах не всегда приводят к формированию дружного и сплоченного коллектива. Студенты одних групп успешно взаимодействуют друг с другом в процессе выполнения учебно-исследовательской работы, в других группах преобладает индивидуализм, нежелание согласовывать свою деятельность с работой и интересами других участников. Как пра-

вило, в первых группах учатся студенты с высоким средним баллом, нацеленные на высокий карьерный рост, во вторых группах преобладают менее сильные студенты, не желающие обременять себя приобретением дополнительных знаний, которые могут и не пригодиться в их будущей профессиональной деятельности. Их раздражает зависимость результатов своей работы от деятельности более слабых или менее дисциплинированных студентов, когда для завершения целостности исследования приходится работать за себя и «за того парня». Они с неохотой выполняют работы исследовательского характера и просят давать им такие задания, которые можно выполнить индивидуально. Несомненно, коллективные исследовательские работы выполнять сложнее, чем индивидуальные, но при их выполнении студенты учатся ради достижения конечного результата сдерживать негативные проявления здорового индивидуализма, присущего каждой творческой личности, учатся взаимодействовать, налаживать и сохранять деловые контакты, что, безусловно, полезно в процессе подготовки к профессиональной деятельности.

ОИП в учебной работе на кафедре реализуется за счет привлечения студентов к модернизации лабораторных практикумов по общим и специальным курсам, а также путем формирования неформальных студенческих научно-исследовательских групп, работающих и одновременно обучающихся в процессе выполнения заданий, связанных с тематикой НИР кафедры или других научных коллективов.

Преподаватели кафедры совместно со студентами занимаются созданием и совершенствованием лабораторных практикумов по дисциплинам специализации и модернизацией практикумов общих курсов. На кафедре по результатам НИР осуществляется внедрение в учебный процесс новых учебно-исследовательских лабораторных работ для студентов химического факультета БГУ, и, в первую очередь, для студентов кафедры высокомолекулярных соединений. Исследования, посвященные радикальной сополимеризации акрилатов и определению относительной активности акриловых мономеров, на основе которых были созданы новые лабораторные работы, проведены преподавателями и студентами кафедры при выполнении задания государственной программы прикладных исследований «Полимерные материалы и технологии». Учебно-исследовательские работы по радикальной сополимеризации, а также работа по получению синдиотактического полистирола, подготовленная по результатам защищенной кандидатской диссертации, используются в лабораторном практикуме по дисциплине специализации «Методы получения и исследования полимеров» для студентов 3—4 курсов. Новая лабораторная работа исследовательского характера, подготовленная по результатам защищенной кандидатской диссертации, внедрена в лабораторный практикум общего курса «Биохимия», читаемого студентам специализации «Химия лекарственных соединений». В лабораторный практикум общего курса «Химия высокомолекулярных соединений» внедрена учебно-исследовательская работа по радиационно-химической прививке к полиэтилену гидрофильных полимеров, разработанная в результате выполнения задания государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Физиологически активные вещества».

Наибольшую эффективность использование ОИП показало в период специализации студентов по химии высокомолекулярных соединений. Если

при проведении лабораторного практикума по общему курсу «Химия высокомолекулярных соединений» ОИП используется ограниченно (занятия проводятся в основном в виде индивидуальных работ по синтезу и исследованию свойств полимерных материалов), то при выполнении спецпрактикумов он применяется гораздо шире. Например, при проведении лабораторных занятий по спецкурсу «Методы получения и исследования полимеров» в заданиях исследовательского характера работы взаимосвязаны, и последующая работа является продолжением предыдущей. Комплекс исследовательских работ начинается с очистки мономеров и растворителей, далее проводится синтез и выделение гомо- и сополимеров, затем студенты определяют состав высокомолекулярного соединения, константы сополимеризации, физико-механические свойства синтезированных полимеров: плотность, растворимость, молекулярную массу, деформационно-прочностные и термические свойства. Студенты описывают наблюдаемые закономерности, строят графики, обсуждают их и делают выводы. Работа завершается написанием научного отчета, включающего цель исследования, описание методики эксперимента, анализ полученных данных, заключение, а также ответы на поставленные вопросы. Элементы учебно-исследовательских лабораторных работ используются студентами при выполнении курсовых и дипломных работ, магистерских диссертаций, которые носят исследовательский характер и являются наиболее ярким примером внедрения ОИП в учебную практику, как это отмечается в работах [2, 3].

При выполнении НИР с участием студентов было замечено, что они гораздо охотнее обучаются друг у друга, поскольку не мешает разница в возрасте и квалификации, имеющаяся между ними и преподавателем. Поэтому на кафедре начали создавать неформальные научно-исследовательские группы, работающие по близким темам под руководством одного научного руководителя. В этих группах магистрант курировал дипломника, тот в свою очередь опекал студента 4 курса, выполнявшего курсовую работу, к ним прикрепляли студентов третьего и младших курсов и даже школьников. В 2006/2007 учебном году на кафедре работали две крупные студенческие научно-исследовательские группы по темам, связанным с оптически активными материалами на основе метилметакрилата и прививочной полимеризацией производных акриловой кислоты к полиолефиновым пленкам и волокнам. Одна из групп работала под руководством доцента и состояла из магистранта и студентов 4, 3 и 2 курсов. Преподаватель составлял план работы по теме вместе с магистрантом, который уже обладал комплексом необходимых знаний и экспериментальных навыков в данном разделе науки о полимерах, магистрант обучал основам НИР студентов 3 и 4 курсов, а те в свою очередь приобщали к исследовательской деятельности студента 2 курса. В другой группе, возглавляемой заведующим кафедрой, работали дипломница, студентка 4 курса, два студента 3 курса и ученик 11 класса средней школы № 180 г. Минска. Еще две группы с меньшим количеством студентов работали под руководством сотрудников НИИ ФХП и Института физико-органической химии НАН Беларуси. Создание неформальных научно-исследовательских групп, состоящих из студентов разных курсов, позволяет обеспечить преемственность в научной работе определенного направления в условиях постоянно изменяющегося состава студентов. Всего

из общего числа специализирующихся на кафедре студентов и магистрантов принимают участие во всех формах НИР более 70 % студентов.

Результаты научно-исследовательской работы студентов представляются на секции «Высокомолекулярные соединения» ежегодной вузовской студенческой научной конференции БГУ, проводимой в мае. В 2006/2007 учебном году в ней приняли участие 30 человек, и было сделано 17 научных докладов, в текущем году — 18 докладов. Помимо этого, с участием студентов и магистрантов кафедры за прошлый год было опубликовано 8 статей и 9 тезисов докладов на международных научных конференциях, несколько статей находятся в печати. Приводимые результаты научно-исследовательской деятельности студентов достигнуты благодаря использованию обучающе-исследовательского принципа в учебно-методической работе кафедры высокомолекулярных соединений БГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесникович А. И. // 45 лет в науке: Сб. ст. Минск, 2006. С. 8—104.
2. Воробьева Т. Н., Василевская Е. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 177—188.
3. Каратаева Т. П., Воробьева Т. Н. // Обучающе-исследовательский принцип в системе подготовки кадров: проблемы, поиски, решения: Материалы междунар. конф. Минск, 1997. С. 40—47.

УДК 542.943(072)

**В. Г. СВИРИДЕНКО, Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, Н. И. ДРОЗДОВА,
О. В. КОРЫТКО, А. В. ХАДАНОВИЧ**

ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ ПРИ ИЗУЧЕНИИ БЛОКА «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ» В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Изучение блока «Окислительно-восстановительные процессы» должно быть ориентировано на химический аспект взаимодействия человека и природы. Электрохимические процессы составляют основу многих метаболических реакций в организме, поэтому для студентов-биологов знания по данному блоку играют важную роль для формирования навыков системного мышления. Такой подход к изучению рассматриваемого блока осуществляется как с учетом логики и структуры преподаваемых химических дисциплин, так и их взаимосвязи с дисциплинами биологического профиля [1].

В рамках подготовки учителей-биологов при изучении предлагаемого блока уделяется внимание роли простых, сложных, комплексных соединений элементов периодической системы в важнейших биохимических процессах биосферы и биосистем, а также состоянию химического равновесия в живых организмах, сдвиг которого приводит к серьезным биологическим последствиям. Преподавание блока «Окислительно-восстановительные процес-

сы» при изучении химических дисциплин осуществляется на двух уровнях. На обоих уровнях важной целью обучения является формирование научного стиля мышления, воспитание творческой личности, способной к самореализации. Такая работа направлена на приобретение знаний, умений и навыков методологии, методики и техники научного исследования. Для достижения этой цели студенты младших курсов участвуют в работе студенческих кружков, научных лабораторий, в работе над индивидуальными и групповыми научно-исследовательскими заданиями. На старших курсах студенты выполняют курсовые и дипломные работы, выступают на научных конференциях, участвуют в конкурсах научно-исследовательских работ.

Первый уровень подготовки по химии предусматривает изучение фундаментальных учебных дисциплин. Экспериментальные задачи по аналитической и органической химии содержат элементы творчества.

В курсе неорганической химии рассматриваются следующие вопросы: окислительно-восстановительные реакции (ОВР), типы ОВР, важнейшие окислители и восстановители, роль окислительно-восстановительных процессов в природе, гальванические элементы и окислительно-восстановительные потенциалы, электрохимические процессы. Согласно учебному плану, предусматривается выполнение следующих лабораторных работ: «Кислород. Водород. Получение и их химические свойства», «Окислительно-восстановительные реакции, их направление, зависимость от рН среды», «Электролиз растворов бескислородных и кислородсодержащих солей с инертными электродами», «Получение металлов рафинированием», «Гальванические элементы, расчеты ЭДС гальванического элемента».

В курсе аналитической химии окислительно-восстановительные процессы изучают в разделах: «Окислительно-восстановительное равновесие», «Каталитические реакции», «Автокатализ», «Особенности качественного анализа катионов IV, V, VI групп (по кислотно-основной классификации)», «Окислительно-восстановительное титрование (перманганатометрия, йодометрия)», «Электрохимические методы анализа», «Потенциометрия», «Полярография». Студентам предлагается решить задачи аналитического определения индивидуальных простых и сложных веществ и их смесей: «Качественный анализ катионов IV аналитической группы», «Анализ смеси катионов IV, V, VI аналитических групп», «Перманганатометрическое определение железа», «Йодометрическое определение меди».

В курсе физической химии в разделе термодинамики предусматривается изучение следующих вопросов: первый закон термодинамики; второй закон термодинамики; понятие об энтропии; энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. В разделе электрохимии: гальванические элементы, уравнение Нернста для ЭДС и электродных потенциалов, электрохимические цепи. Практические занятия носят расчетный характер и охватывают следующие темы: «Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа», «Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса и Гельмгольца», «Направление химических реакций. Гальванические элементы и электродвижущая сила». Проводятся следующие лабораторные работы: «Определение константы диссоциации слабого электролита», «Гальванические элементы и ЭДС. Определение рН и ЭДС растворов, потенциометрическое титрование», «Определе-

ние активности ионов водорода в растворах электролитов», «Определение pK и pCa в водных растворах ионометрическим методом».

В программе курса органической химии предусмотрены лекции по темам: «Арены. Реакции электрофильного замещения и присоединения аренов. Правила ориентации при реакциях электрофильного замещения аренов», «Магнийорганические соединения и их роль в органическом синтезе. Реакции Гриньяра», «Сравнение химических свойств гетероциклов и бензола при электрофильном замещении».

В программе курса «Биохимия с основами молекулярной биологии» ОВР рассматриваются во многих разделах статической и динамической биохимии. Раздел «Ферменты»: «Классификация ферментов», «Роль витаминов в образовании кофакторов», лабораторная работа «Обнаружение каталазы в крови, цитохромоксидазы в мышцах». В разделе «Витамины» предусматриваются лабораторные опыты «Сопоставление окислительно-восстановительных потенциалов рибофлавина и индикаторов», «Исследование восстановительной способности аскорбиновой кислоты». Элементы ОВР встречаются в разделах «Окислительное фосфорилирование», «Обмен углеводов», «Обмен липидов», «Обмен белков».

В разделе «Энергетический обмен и окислительное фосфорилирование» изучаются окислительно-восстановительные процессы и системы, связанные с продукцией энергии. Студенты-биологи рассматривают основные гипотезы окислительного фосфорилирования, в том числе хемоосмотическую гипотезу Митчелла, согласно которой дыхание и фосфорилирование (синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфата) связаны между собой электрохимическим потенциалом, возникающим на внутренних мембранах митохондрий за счет энергии переноса электронов в дыхательной цепи. В комплексном блоке «Окислительно-восстановительные процессы», изучаемом в рамках дисциплины «Биохимия», важным представляется рассмотрение окислительных систем организмов, функционирующих без запаса энергии, и их роли в процессах метаболизма. В частности, студенты-биологи изучают сущность свободно-радикального окисления и его роли в развитии патологии клетки (перекисное окисление липидов и повреждение биомембран), вопросы антиоксидантной защиты.

На втором уровне подготовки специалистов студенты обучаются в рамках специализации и выполняют научно-исследовательскую работу. В развернутом виде обучение с элементами исследования предусматривает такую деятельность, когда студенты ставят проблему, предлагают возможные решения, проверяют их, делают выводы, обобщения, раскрывают практическую значимость полученных результатов. На кафедре химии организация самостоятельного обучения основывается на выполнении студентами индивидуальных заданий по специальным дисциплинам в рамках научно-исследовательской кафедральной тематики. Можно выделить несколько этапов выполнения таких работ будущими специалистами: сбор и обработка информации о существующих методах исследования; создание базы данных журнальных статей, материалов конференций и других литературных источников; анализ информации и выполнение исследований с применением стандартных методик; усовершенствование отдельных этапов аналитических оп-

ределений и разработка экспрессивных методик качественного и количественного анализа природных объектов; получение и математическая обработка результатов исследования; оценка практической значимости результатов выполнения данного проекта.

В рамках специализации «Биохимия» студенты-биологи выполняют исследования по следующим направлениям: «Компонентный состав промышленных выбросов и воздуха промышленной зоны (газохроматографические исследования)»; «Оценка состава природных вод с целью использования их после водоподготовки в технологических процессах, содержание неорганических компонентов, различных фенолов и их производных (электрохимический анализ)»; «Поведение тяжелых металлов в почвах и растениях (атомно-абсорбционный метод)». Перечисленные физико-химические методы используют не только в аналитических целях, их применяют для исследования химических реакций в растворе, определения констант равновесия комплексных соединений, произведения растворимости веществ, расчета тепловых эффектов и других термодинамических характеристик.

Результаты проведенных экспериментальных исследований защищаются на студенческих научных конференциях, в химическом кружке, на заседаниях кафедры. Предложенная структура второго уровня подготовки специалиста-биолога развивает логическое мышление студентов, их умение участвовать в дискуссиях, позволяет использовать полученные знания в будущей профессии. Овладев знаниями, умениями и навыками двух уровней, студенты применяют их в новой ситуации. Использование исследовательских методов в обучении химии повышает у студентов интерес к предмету и мотивацию к обучению, развивает критическое мышление, расширяет их знания о взаимосвязях химических явлений в биологических системах и окружающей среде. Необходимо отметить, что формирование у студентов умений и навыков научно-исследовательской деятельности — длительный процесс, началом и фундаментом которого является изучение темы в курсе общих дисциплин.

На наш взгляд, реализация преемственности в обучении блока «Окислительно-восстановительные процессы» на принципах усиления самостоятельности и творческого начала способствует расширению функций и поля будущей педагогической деятельности учителя-биолога.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топилина Н. В., Молчанов Д. Э. // Актуальные вопросы совершенствования подготовки конкурентоспособных специалистов в новых социально-экономических условиях: Материалы 9 междунар. науч.-метод. конф. Севастополь, 2002. С. 29—31.
2. Степанов Е. Н., Лузина Л. М. Педагогу о современных подходах и концепциях воспитания. М., 2002. 160 с.
3. Кларин М. В. Инновационные модели обучения в зарубежных педагогических поисках. М., 1994. 164 с.
4. Громыко Ю. В. Мыследеятельностная педагогика (теоретико-практическое руководство по освоению высших образцов педагогического искусства). Минск, 2000. 134 с.
5. Шишов С. Е., Кальней В. А. Мониторинг качества образования. М., 1998. 354 с.
6. Чиркин А. А., Данченко Е. О. // Хімія: проблеми викладання. 2005. № 5. С. 9—17.

УДК 378.147

Т. П. КАРАТАЕВА

ИЗ ОПЫТА АКТИВИЗАЦИИ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ

Одной из самых популярных и интенсивно обсуждаемых тем в преподавательском сообществе (том числе в научно-методических публикациях) является тема повышения эффективности учебного процесса и улучшения качества подготовки специалистов в вузе. Основной упор делается при этом на введение инновационных методов организации учебного процесса с широким использованием в различных вариантах компьютерной техники. Однако даже очень хорошо спланированный и организованный учебный процесс зачастую пробуксовывает из-за неумения, а иногда и нежелания студентов активно включаться в повседневную учебную работу. У достаточно большого числа студентов учеба мотивируется не столько желанием освоить определенный объем программного материала изучаемых дисциплин, сколько стремлением с наименьшей затратой труда и времени выполнить требования учебного плана по сдаче зачетов и экзаменов. Отсюда и интенсивная учебная работа многими студентами планируется только на период сессии. Преподаватель воспринимается ими лишь как поставщик систематизированной и адаптированной информации. В современной парадигме вузовского учебного процесса преподаватель рассматривается не столько как источник информации, подлежащей изучению, сколько как лицо, организующее самостоятельную учебную работу студентов [1].

Можно выделить три основных направления активизации познавательной работы студентов в межсессионный период.

1. Совершенствование содержания программ изучаемых курсов. Его возможные пути — введение в программы сведений о достижениях в соответствующих областях науки, об использовании этих достижений в практической деятельности, о перспективах дальнейшего развития науки, четкое формулирование требований к знаниям и умениям, которые предъявляются при изучении того или иного раздела курса. Очень важным является указание цели, которая должна достигаться в итоге освоения соответствующего материала как в целом, так и в рамках изучения отдельных тем, при проведении различных типов занятий. В педагогике целеполагание рассматривается как один из краеугольных камней образовательного процесса [2]. Далеко не всегда достаточно просто и привлекательно для студентов можно сформулировать цель изучения конкретного материала (если, конечно, не ограничиваться ссылкой на то, что это входит в программу курса), но когда это делается квалифицированно — интерес к изучению материала повышается.

2. Совершенствование методики организации и реализации учебного процесса, обеспечение его качественной учебно-методической литературой.

3. Оценивание учебной работы студентов как стимулирующий фактор. Использование оценивания не только в качестве способа контроля знаний,

но и в качестве дополнительного стимула регулярной учебной работы позволяет реализовывать достаточно эффективную связь преподаватель — студент в реальном масштабе времени.

Опыт преподавательской и учебно-организационной работы автора статьи свидетельствует о том, что требования к знаниям и умениям студентов, высказанные преподавателем только в устной форме и не подкрепленные систематическим контролем и определенной формой оценки текущей учебной работы, не побуждают студентов к постоянной работе над программным материалом. Хорошей формой, позволяющей пробудить интерес студентов к изучению предмета и сделать их работу целенаправленной, является предоставление им в рамках учебно-методического комплекса по дисциплине не только развернутой программы курса и списка рекомендуемой литературы, но и информации о том, из каких модулей состоит курс и какие цели достигаются при изучении каждого из них. Более того, если в рамках учебного курса вводится много новых терминов (как, например, в курсе «Кристаллохимия»), полезно выделить ключевые слова модуля. У студентов, знакомящихся с содержанием модулей, перечень новых для них понятий вызывает естественное любопытство и желание узнать, что за ними стоит. В этом же документе необходимо указать формы контроля знаний и дать детальные ссылки на учебную литературу, где можно найти соответствующую информацию. Студенты, приступая к изучению дисциплины, должны четко представлять, что от них ожидают на выходе.

Ниже приведен пример описания одного из пяти модулей курса кристаллохимии, изучаемого студентами химического факультета БГУ в IV семестре. Приводимая ниже таблица является фрагментом учебно-методического комплекса по курсу.

Семинарские занятия традиционно являются одной из наиболее активных форм аудиторной работы. Для обеспечения эффективной подготовки к семинарским занятиям необходимо предоставлять студентам не только тему и план соответствующего семинара, но и перечень вопросов и заданий для контроля уровня владения рассматриваемым материалом.

Полезно наличие тестового материала в электронной форме, что дает возможность в любое удобное для студентов время работать с соответствующими тестами в режиме самоконтроля. Блиц-опрос в начале занятия по некоторым из предоставленных вопросов, во-первых, мобилизует группу на активную работу, во-вторых, сразу позволяет оценить степень владения студентами соответствующим материалом и определить дальнейшую стратегию проведения данного занятия. Хорошей формой мобилизации студентов является написание в начале семинарского занятия 10—15-минутного теста по теме семинара с последующим детальным рассмотрением всех вопросов темы. В процессе работы с тестами студенты часто обнаруживают, что их знание материала является поверхностным и не позволяет правильно ответить на вопросы, когда есть набор близких по смыслу ответов. Поэтому дальнейшее обсуждение темы семинара протекает более заинтересованно.

Весьма эффективно использование элементов кооперативного обучения [4] на занятиях, нацеленных на разбор выполненных студентами контрольных работ. Работа студентов в малых группах, выполняющих одинаковые

Содержание модулей курса и формы контроля

Название модуля	Учение о симметрии
Цели, достигаемые при изучении модуля	Умение находить элементы симметрии в молекулах и геометрических формах, описывающих габитус кристаллов. Умение определять точечную группу симметрии, ее порядок и записывать представление группы симметрии
Основные разделы модуля	1. Элементы симметрии и операции симметрии 2. Обозначение элементов симметрии 3. Точечные группы симметрии и их описание — графическое, символьное, аналитическое 4. Представление групп симметрии, характеры представлений 5. Системы эквивалентных позиций или правильные системы точек
Ключевые слова модуля	Преобразование симметрии Элементы симметрии Операции симметрии Точечная группа симметрии (ГС) Пространственная ГС Габитус Стериографические проекции Представление ГС Характеры представлений
Разделы рекомендуемой литературы*	[1] С. 37—52, 89—114 [2] С. 12—51 [3] С. 10—24 [4] С. 19—34, 54—68 [5] С. 31—46 [7] С. 20—28, 45—56, 65—78 [9] С. 3—10
Формы контроля**	Семинары Темы № 1, 2, 3, 4 по [3] Тестовая контрольная на 1-м семинаре (30 мин.) 2-х часовая контрольная работа на 4-м семинаре

*Указаны номера из списка литературы, имеющегося в данном документе.

**Приведены номера тем по курсу кристаллохимии согласно имеющемуся печатному учебно-методическому пособию, содержащему перечень вопросов и заданий для самоконтроля уровня владения изучаемым материалом по каждой теме.

или сходные задания, когда студенты, хорошо усвоившие данный материал, объясняют его своим коллегам по группе, оказывается, как показывает практика, очень плодотворной. При работе студентов в группах на занятиях не только осваивается учебный материал, но и формируются коммуникативные качества. Пользу получают как те студенты, которые учатся, так и те, кто играет роль учителей.

Стимулом для интенсивной работы на семинарских занятиях является то, что активность и качество работы студентов на них оценивают в конце семестра в виде баллов. Эти баллы учитываются наряду с баллами за различного рода контрольные мероприятия и определяют рейтинг студента не только по данной дисциплине, но и его итоговый рейтинг. Введение на химическом факультете несколько лет назад системы рейтинговой оценки всей учебной и

научной работы студентов является существенным фактором, влияющим на межсессионную работу студентов [5].

Активизировать познавательную деятельность студентов на лекционных занятиях значительно сложнее. Как правило, студенты на лекциях нацелены не столько на усвоение предлагаемого им материала, сколько на его дословное конспектирование, что существенно снижает обучающую функцию лекции. Наличие авторского конспекта лекций или другого доступного всем студентам учебника позволяет акцентировать внимание студентов не на конспектировании содержания лекции, а на понимании излагаемого материала. Проведение во время лекций экспресс-контроля усвоения излагаемого материала стимулирует активную его рефлексию и позволяет в реальном масштабе времени реализовывать связь студент — преподаватель. Многие лекторы отрицательно относятся к проведению лекций с процедурой пауз для контроля из-за опасения потери лекционного времени и возникновения беспорядка в аудитории. В Белгосуниверситете, где введены обязательные часы контролируемой самостоятельной работы студентов (КСР), временные затраты на письменный опрос на лекциях компенсируются за счет этих часов, добавляемых к лекционному курсу. Студенты стремятся понять рассматриваемый на лекции новый материал, поскольку после его изложения преподавателем будут заданы вопросы. Причем не просто на воспроизведение содержания лекции, а на творческое использование новых знаний по теме. Контроль в данном случае выступает как инструмент для организации размышления над излагаемым лектором материалом. Задания на лекциях могут выдаваться либо устно, либо с записью на доске для четного и нечетного ряда студентов, либо на листках индивидуально каждому студенту. Конечно, подготовка таких заданий к каждой лекции, а затем проверка сданных студентами работ требует значительной затраты времени. Тем не менее, это окупается возможностью судить по качеству ответов студентов о степени понимания ими рассматриваемого материала. Иногда сразу после выполнения студентами заданий целесообразно рассмотреть логику решения данного задания. При этом объяснение воспринимается с особым вниманием. Студенты, выполнившие задание правильно, чувствуют интеллектуальное и эмоциональное удовлетворение от того, что смогли разобраться в сути проблемы; остальные получают дополнительную информацию, которая им поможет при изучении данной темы. Важно, что студенты осознают необходимость приобретения не только знаний, но и умения ими оперировать.

Задания, выдаваемые на лекциях, как правило, не должны требовать для своего выполнения более 5—7 мин. Они могут касаться не только материала данной лекции, но и вопросов, рассматривавшихся на предыдущих лекциях, если владение этим материалом имеет существенное значение для дальнейшего продвижения по учебной программе. Студент, знающий о том, что на каждой лекции осуществляется контроль уровня его подготовки, ставится в ситуацию, «вынуждающую» его хотя бы прочитывать материал предыдущей лекции.

Проведение лекций с паузами позволяет менять характер деятельности студентов, тем самым снижает их утомляемость и активизирует учебную работу. Для преподавателя при такой форме организации лекционных занятий создается возможность в реальном масштабе времени оценивать уро-

вень понимания рассматриваемого учебного материала и учитывать это в своей работе.

Как оценивать при этом выполненные на лекциях задания? Так как сами задания невелики по объему и касаются нового материала, который еще предстоит прорабатывать детально, количество баллов, выставляемых за них, не может быть большим. Можно использовать шкалу 0, 1, 2. Балл 2 ставится за правильно выполненное задание, 1 — частично правильное, 0 — совершенно неверный ответ или его отсутствие. При оценке текущей успеваемости студентов суммарное количество таких баллов может составлять 15—20 %. Большая часть баллов, определяющих рейтинг студента, складывается из оценок за рубежные контрольные работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши предпочтения в методике преподавания чаще всего основаны на традициях, мы склонны воспроизводить опыт наших лучших учителей. Но современная эпоха с ее возросшим объемом научной информации, высокоразвитыми информационными технологиями позволяет вносить существенные изменения в организацию учебного процесса. Отпадает необходимость в изложении всего объема программного материала курсов в лекциях. На первый план выдвигается требование организации рациональной и эффективной самостоятельной работы студентов и адекватной ее оценки. Стратегия активного обучения требует от преподавателя существенных временных затрат как на подготовку различного рода заданий, стимулирующих познавательную деятельность студентов, так и на проверку выполненных работ.

Ставшие очевидными в последние десятилетия противоречия между объемом новой научной информации, методами ее усвоения и требованиями к будущим специалистам могут быть преодолены не только на пути совершенствования содержания обучения, но и посредством более активного вовлечения студентов в познавательную деятельность в процессе аудиторных занятий, развития их творческой инициативы, организации учебного процесса на обучающе-исследовательских принципах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бар Р. Б., Таг Д. // Университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению: Сб. рефератов по дидактике высшей школы. Минск, 2001. С. 13—40.
2. Кирилюк Л. Г. // Университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению: Материалы 2 респ. науч.-практ. конф. Минск, 2002. С. 70—82.
3. Сергеев С. И. // Современные технологии университетского образования. Оценка: образовательные возможности: Сб. науч.-метод. ст. Минск : БГУ, 2006. С. 19—33.
4. Сандра Л. Ренегар // Дидактика высшей школы: Сб. рефератов. Минск : БГУ, 2006. С. 104—116.
5. Каратаева Т. П. // Современные технологии университетского образования. Оценка: образовательные возможности: Сб. науч.-метод. ст. Минск : БГУ, 2006. С. 107—115.

УДК 54:004.738

В. ЛАМАНАУСКАС, Р. ВИЛКОНИС

ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБУЧАЮЩЕ-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПЛАТФОРМЫ ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Образование на современном этапе невозможно без широкого использования информационно-коммуникационных технологий (ИКТ). Стремительное развитие ИКТ, существующая потребность в их обоснованном использовании в процессе обучения требуют последовательного изучения вопросов эффективного применения ИКТ. Современные ИКТ — это не только использование персонального компьютера, сети Интернет и т. д. Данная область более обширна, чем кажется на первый взгляд. В настоящее время все более актуальной и острой становится проблема взаимодействия «человек — компьютер», поскольку существующий способ взаимодействия человека и компьютера явно неудовлетворителен и осложняется рядом эргономических, валеологических, финансовых и других проблем.

С другой стороны, сегодня все больше внимания уделяется качеству образования [1, 2]. Улучшение качества образования через обеспечение образовательных учреждений ИКТ, создание электронных учебных программ и пособий, повышение уровня знаний и навыков учителей и учеников по использованию этих технологий — актуальная задача для многих стран мира.

Результаты многих исследований показывают, что виртуальная среда помогает достигать более высокого качества результатов изучения [3—7]. Следует отметить, что негативная сторона такого образования редко изучается и отмечается в литературе, и это, по-видимому, общая тенденция в педагогике: исследователи ищут положительный результат и чаще всего именно его находят. В то же время результаты опроса учеников основной школы Литвы, Германии, Румынии, Мальты и Чехии показали, что предметы естественнонаучного цикла учащиеся предпочитают изучать в реальной среде, а некоторые согласились бы с совмещением реальной и виртуальной среды изучения [8—10].

Научные разработки последнего времени идут в направлении, соответствующем описанному выше выбору школьников подросткового возраста. В данной статье представлена принципиально новая платформа изучения, основанная на технологии расширенной реальности (Augmented Reality Technology). Данная платформа позволяет расширить реальную среду изучения, помещая в нее виртуальные объекты, которые вместе с реальными объектами, например традиционными учебными пособиями, создают единую смешанную среду изучения. При этом ученик получает возможность не только наблюдать реальные и виртуальные объекты в реальном пространстве, но и манипулировать ими.

ТЕХНОЛОГИЯ ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ

Дополненная реальность (Augmented reality) — это один из двух вариантов смешанной реальности, когда реальность дополняется виртуальными компонентами (рис. 1). На представленном ниже рисунке Паула Милграма [11] представлено понимание континуума реальности—виртуальности, где реальность и виртуальность находятся в крайних точках континуума.

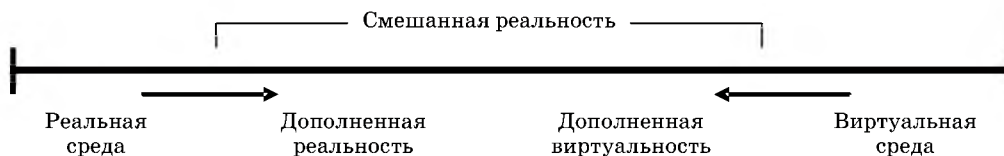


Рис. 1. Континуум «реальность — виртуальность» [11]

Тип среды изучения в данном случае зависит от соотношения реального и виртуального. Слева направо вклад виртуальной среды увеличивается, а контакт с реальной средой ослабляется. Каждая стадия континуума, представленного на рис. 1, отражается в технических разработках. Наиболее разработанной в настоящее время является область виртуальной реальности. В качестве примера разработки в данной области можно привести проект «Second Life» (Вторая жизнь) (<http://secondlife.com/>).

В то же время идея дополненной реальности не является принципиально новой. Ученые уже более тридцати лет активно работают в данной области. Р. Т. Азума [12] определяет дополненную реальность как систему, которая совмещает виртуальное и реальное, взаимодействует в реальном времени, работает в трех измерениях.

Рассматриваемая технология дополненной реальности позволяет человеку в реальной среде видеть реально несуществующие объекты, которые генерируются компьютером в трех измерениях и разными способами размещаются в пространстве. На сегодняшний день известны два типа осуществления дополненной реальности: «прозрачный» (See-through) и отображаемый на мониторе [11]. В первом случае для осуществления дополненной реальности необходимо использовать специальные полупрозрачные очки-дисплей, накладывающие синтезированное компьютером изображение (виртуальную реальность) на видимое глазом изображение окружающего мира. Именно на этом подходе основана представляемая нами новая платформа изучения-обучения.

ОБУЧАЮЩЕ-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА, ОСНОВАННАЯ НА ТЕХНОЛОГИИ ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ

Как уже отмечалось выше, на сегодняшний день существует множество платформ электронного обучения-изучения, например, «Moodle», «Atutor», «Claroline», «ILIAS», «Docebo suite», «Lon-capa», «Dokuos», «DotLRN», «Freestyle Learning and AEL Educational Assistant for High Schools», но все они используют виртуальную среду. Технология дополненной реальности самая «молодая», а в области образования в ней делаются только первые шаги. Один из таких шагов — международный проект «Augmented Reality in

School Environments» (ARiSE) (<http://www.arise-project.org>), основная цель которого заключается в разработке учебной платформы, основанной на технологии дополненной реальности, и проверке возможности ее эффективного применения в учебном процессе в начальной и основной общеобразовательной школе. Проект стартовал в 2006 г., а заканчивается в конце 2008 г. В ходе работы намечено создать три прототипа, причем усовершенствование каждого последующего прототипа основывается на анализе потребностей пользователей и на результатах оценки представленного программного продукта.

Обучающе-образовательная платформа дополненной реальности (ООПДР) позволяет ученикам видеть виртуальные объекты в реальном пространстве (точнее — в смешанной реальности). Считается, что виртуальные объекты должны дополнять реальные объекты и расширять их учебный потенциал. Реальными объектами могут выступать такие традиционные учебные пособия, как модели, муляжи, макеты. В принципе, реальными объектами для ООПДР могут быть и натуральные объекты неживой природы, но пока еще такая возможность не реализована.

При использовании ООПДР реальные объекты располагаются на обычном столе перед учеником. Система дополненной реальности в пространстве над столом показывает ученику двумерные и трехмерные виртуальные объекты, которые могут быть связаны с реальными объектами. Одновременно система дополненной реальности следит за положением реальных объектов и положением глаз ученика. Если ученик перемещает реальный объект, виртуальные дополнения перемещаются вместе с ним. Точно так же, если ученик двигается сам, то система реагирует на движение его головы и меняет угол демонстрации виртуальных объектов. Трехмерными виртуальными объектами могут быть как статические, так и движущиеся объекты, например, небольшой текст, стрелка, символ или объект, который имитирует реальный объект или его часть. Ученик может манипулировать реальными и виртуальными объектами как руками, так и с помощью специальных инструментов воздействия, среди которых наиболее проверенными являются указатели. Первый из указателей очень прост — это небольшое пластиковое «весло» с маркером на конце. К маркеру система дополненной реальности присоединяет виртуальный курсор — небольшой желтый шарик. С помощью этого инструмента ученик может касаться виртуальных объектов в пространстве над столом и решать некоторые задачи. Позже был изготовлен другой, более удобный инструмент — указатель с интегрированным пультом управления, к которому был присоединен указатель, изменяющий длину, с цветным шариком на конце.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБУЧАЮЩЕ-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПЛАТФОРМЫ ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ МОДУЛЯ «НАЧАЛЬНЫЙ КУРС ХИМИИ»

Модуль «Начальный курс химии» подготовлен на основании результатов международного экспертного опроса, в ходе которого были выявлены самые сложные для объяснения и понимания ученикам темы химии на первом году изучения данного предмета в общеобразовательной школе. Рассматриваемый модуль состоит из введения и трех частей:

1-я часть. Структура атома, периодическая таблица элементов.

2-я часть. Химические связи и соединение.

3-я часть. Химические реакции.

Каждая часть модуля может использоваться самостоятельно в зависимости от конкретной школьной программы. Организация модуля была направлена главным образом на предметно-ориентированное содержание, личностно ориентированный учебный процесс, интерактивность, использование деятельностного подхода в обучении.

При изучении модуля, пользуясь обучающе-образовательной платформой дополненной реальности, ученики манипулируют как реальными, так и виртуальными объектами в одном и том же времени и пространстве перед собой на обычном столе.

В данном модуле используется несколько реальных объектов: двухсторонняя периодическая таблица химических элементов первых трех периодов (может быть бумажной или пластиковой) и цветные мягкие мячики.

В качестве виртуальных объектов в данном модуле использовали текст, двумерные и трехмерные объекты и звук. Текст был представлен: словами в меню таблицы; двумя тестовыми вопросами с четырьмя ответами на них, меняющими цвет; символами химических элементов, меняющими цвет; а также рисунком-подсказкой с изображением цветных обозначений внешних электронных слоев атомов, который все время висит над столом.

Статические двумерные объекты — это меню таблицы, которое меняет цвет; цветные кружочки внешнего электронного слоя атома с электронами, которые совмещаются с реальной периодической таблицей (рис. 2); схемы структуры электронной оболочки атома (над реальным мячиком) (рис. 3). Одновременно использовали и подвижные двумерные объекты — электроны в схемах структуры атома.

Статическими трехмерными объектами служили цветные полупрозрачные шарики, имитирующие внешний электронный слой атома, накладываемые поверх реальных мячиков, а подвижными трехмерными объектами — электроны в полупрозрачных шарах, имитирующих внешний электронный слой.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	+1 (1 dot)							+2 (2 dots)
2	+3 (3 dots)	+4 (4 dots)	+5 (5 dots)	+6 (6 dots)	+7 (7 dots)	+8 (8 dots)	+9 (9 dots)	+10 (10 dots)
3	+11 (11 dots)	+12 (12 dots)	+13 (13 dots)	+14 (14 dots)	+15 (15 dots)	+16 (16 dots)	+17 (17 dots)	+18 (18 dots)

Рис. 2. Виртуальное дополнение реальной периодической таблицы (внешний электронный слой атома с электронами)

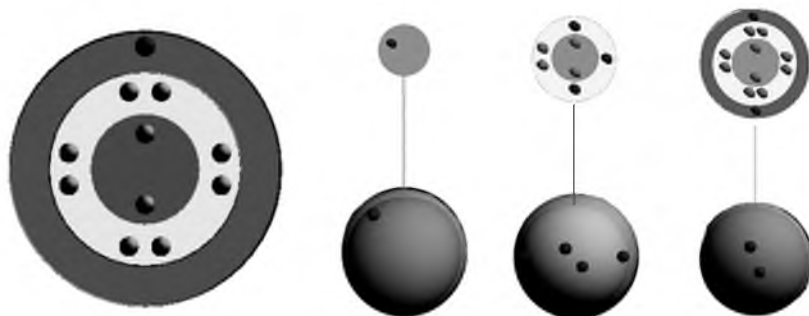


Рис. 3. Трехмерные и двухмерные виртуальные объекты, размещаемые поверх реальных мячиков

При работе с данным модулем ученики слышат голос человека, записанный на компьютере, и некоторые звуки, похожие на шелест легкого ветерка, во время взаимодействия атомов. Голосом человека ученику передают инструкции по использованию пульта для управления меню, инструкции о манипуляциях с реальными и виртуальными объектами, а также задачи.

Во время работы с материалом модуля ученики могут передвигать периодическую таблицу на столе. При этом система постоянно следит за местоположением реальных объектов в учебном пространстве и виртуальные дополнения реальных объектов меняют положение вместе с реальным объектом. Ученики могут также манипулировать реальными шариками в трехмерном пространстве поверх стола.

Виртуальными объектами можно управлять с помощью пульта управления (Wii) или используя реальные шарики, прикасаясь ими к реальной периодической таблице или к другому (-им) мячику (-ам).

ВЫВОДЫ

Обобщая сказанное, можно утверждать, что новая обучающе-образовательная платформа дополненной реальности (ООПДР) — многообещающий инструмент обучения в общеобразовательной школе будущего, имеющий принципиально новые возможности визуализации, что особенно важно при изучении дисциплин естественнонаучного цикла в подростковом возрасте [14, 15]. Можно утверждать, что в школе будущего к реальной и виртуальной учебной среде присоединится и среда дополненной реальности, в которой комбинация реального и виртуального усилит визуальное восприятие объектов. Конечный предполагаемый результат — более качественное усвоение учебного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reigeluth Ch. M. // Instructional — Design Theories and Models. A New Paradigm of Instructional Theory. Lawrence Erlbaum Associates, 1999. Vol. II. P. 5—30.
2. Поташник М. М. Управление качеством образования. М., 2004.
3. <<http://ims.mii.lt/ims/asmen/lina/publ/Lina-issep.pdf>> (на лит. яз.).
4. Squire K., Klopfer E. // J. of the Learning Sciences. 2007. Vol. 16, № 3. P. 371—413.

5. <<http://www.si.umich.edu/pne/kellogg/016.html>>
6. Maurer H. // Human — Computer Interaction — Ergonomics and User Interfaces. Lawrence Erlbaum Associates, 1999. Vol. II. P. 718—724.
7. <<http://www.sites-m2.ipc.lt/?>> (на лит. яз.).
8. Lamanaskas L., Vilkonis R., Klangauskas A. // Europe Needs More Scientists — the Role of Eastern and central European Science Educators: 5th IOSTE Eastern and Central European Symposium. Tartu, Estonia, 2007. P. 151—164.
9. Lamanaskas V., Vilkonis R. // Science and Technology Education in the Central and Eastern Europe: Past, Present and Perspectives: 6th IOSTE Symposium for Central and Eastern Europe. Siauliai, Lithuania, 2007. P. 88—87.
10. Lamanaskas V., Pribeanu C., Vilkonis R. et al. // Proceedings of 4th WSEAS/ IASME International Conference on Engineering Education. Greece, 2007. P. 86—91.
11. Milgram P., Takemura H., Utsumi A. et al. // Telemanipulator and Telepresence technologies. 1994. SPIE Vol. 2351.
12. Azuma R. T. // Teleoperators and Virtual Environments. 1997. Vol. 6. P. 355—385.
13. Vilkonienė M., Lamanaskas V., Vilkonis R. // Information & Communication Technology in Natural Science Education — 2007: Proceedings on International Scientific Practical Conference. Siauliai, Lithuania, 2007. P. 181—210.
14. Ламанаскас В. // Образование школьников и студентов в области окружающей среды: Материалы междунар. науч.-практ. конф. Петрозаводск, 2008. С. 26—32.

УДК 372.854

Ф. Б. ОКОЛЬНИКОВ

ИНТЕГРАТИВНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ

Химический эксперимент является важным средством и методом обучения учащихся, поскольку непосредственно воздействует на сферу их познавательных интересов. Деятельность учащихся по выполнению экспериментов на уроках химии чаще всего носит репродуктивный характер и сводится к проведению единичных опытов иллюстративного характера. Это обстоятельство чрезвычайно важно, т. к. ведет к формированию лишь ситуативного познавательного интереса у учащихся (рис. 1). Имеющая место в школьном естественнонаучном образовании, в том числе химическом, тенденция к обязательной передаче учащимся некоторой суммы знаний приводит к значительному сокращению времени для организации и упрощению самого содержания практической деятельности учащихся по предмету. Поэтому возникает проблема поиска новых решений, обеспечивающих взаимосвязь процесса формирования экспериментальных умений учащихся и выработки у них устойчивого, осознанного познавательного интереса к изучению химии.

В рамках решения обозначенной проблемы химический эксперимент следует рассматривать шире, чем проведение отдельных опытов. Эксперимент выступает как метод познания, единый для химии и биологии, обладающий одинаковой структурой деятельности, но разными объектами по-

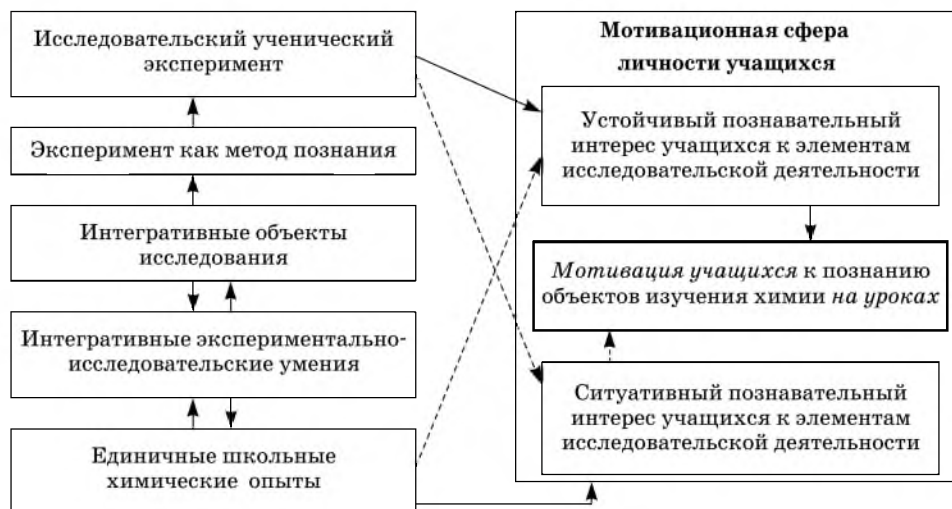


Рис. 1. Воздействие химического эксперимента на мотивационную сферу личности:

— — непосредственное влияние; - - - - - — опосредованное влияние

знания. Эта особенность позволяет объединить некоторые практические работы по химии и биологии единым смыслом исследовательской деятельности. Формирование различных компонентов исследовательской деятельности учащихся разобщено во времени и поэтому требует применения системного подхода. Интегративный характер химического эксперимента определяется, в первую очередь, единством применяемых экспериментальных и исследовательских умений.

Создавая методическую систему формирования экспериментальных умений учащихся с применением интегративного химического эксперимента, мы опирались на результаты собственных исследований и анализа обширной психолого-педагогической литературы и субъектов образовательного процесса.

Согласно литературным данным, в психологии нет прямого определения термина «учебная мотивация», но в то же время существует несколько классификаций групп мотивов, среди которых познавательным мотивам отводится ведущая роль. Вслед за А. К. Марковой мы понимаем учебный мотив как направленность школьника на отдельные стороны учебной работы, связанную с внутренним отношением ученика к последней. Разрабатываемая методика формирования экспериментально-исследовательских умений учитывает особую роль внутренних мотивов учения в общей структуре учебной мотивации.

В. Я. Вивюрским предложена классификация экспериментальных химических умений: организационные, технические, измерительные, интеллектуальные и конструкторские. В курсе биологии Н. М. Верзилин и В. М. Корсунская выделяют совокупность практических (натуралистических) умений по морфологии, систематике, анатомии, физиологии и экологии. Классификация экспериментальных химических умений разработана, несомненно, лучше, но следует учитывать, что формирование этих умений на практике

начинается уже при изучении учащимися курса биологии в шестом классе, т. е. раньше, чем курса химии. В современных методиках обучения химии и биологии проблема формирования экспериментальных умений учащихся рассматривается в отрыве от интегративности, хотя многие объекты биологических исследований изучаются и в курсе химии. При их изучении также требуется экспериментальное преобразование объекта исследования, в процессе которого формулируются цели исследования, выдвигаются предположения о возможном результате эксперимента, наблюдаются превращения и эффекты, фиксируются результаты, т. е. имитируется научное исследование. Химический эксперимент биологической и/или экологической направленности получил широкое применение в разработках интегрированных уроков, однако, ввиду отсутствия возможности систематического использования этих уроков в классно-урочной системе обучения, интеграции экспериментальных умений учащихся не происходит.

На возникновение интереса ученых и педагогов к интегративным процессам как важнейшему условию обновления образовательной практики указывают многие авторы. А. Я. Данилюк раскрыл эволюцию интеграции как педагогической категории и обосновал неразумность противопоставления интеграции предметоцентризму и межпредметным связям. Однако в работах последних лет критический анализ стихийного интегрирования школьных предметов и их разделов пока не привел к появлению новых, более эффективных форм интеграции. Организация предметного пространства по образовательным областям, в том числе области естествознания, лишь обостряет потребность прежде всего в педагогической, а не научной интеграции в школьном естественнонаучном образовании. Многие из предлагаемых авторами интегрированных форм занятий оказываются ущербными по образовательным целям обучения и не вписываются в систему работы массовой школы. Усиление влияния на образовательную практику деятельностного подхода способствует стимулированию перехода от знаниевой интеграции к интеграции схожих видов учебной деятельности. Интегративный подход в развитии экспериментальных химических умений учащихся должен применяться системно, о чем свидетельствует проведенный нами критический анализ многочисленных публикаций интегрированных уроков и научно-методических статей.

Анкетирование учителей и учащихся по интересующей нас проблеме выявило ряд неожиданных фактов. Прежде всего обращают на себя внимание результаты анкетирования учителей химии и биологии, направленного на выявление места и роли экспериментальных умений у учащихся в современных условиях обучения предмету. Лишь 26 % учителей указали экспериментальные умения как необходимые для успешного изучения химии большинством учащихся восьмого класса (т. е. на оценки «4» и «5» по пятибалльной шкале). Процент остался примерно таким же и тогда, когда учителя предлагали ввести дополнительный один урок на изучение химии. Многие респонденты (53 %) оценили как среднюю эффективность выбранных форм интеграции из предложенного в анкете перечня. Учителя, рассматривающие интеграцию как средство обучения (72 %), тем не менее не смогли оценить эффективность выбранных форм. Таких учителей оказалось 20 %.

Анкетирование восьмиклассников выявило парадоксальную ситуацию, когда на один вопрос 79 % учащихся ответило, что они могут самостоятельно провести химический эксперимент, а в ответе на другой вопрос той же анкеты лишь 46 % школьников указали, что химический эксперимент проводится на уроках часто. Полученные результаты побудили нас к разработке интегративного подхода к формированию экспериментально-исследовательских умений у учащихся.

Целью нашего исследования стала разработка системного подхода к формированию экспериментальных химических умений учащихся с использованием интегративного химического эксперимента. Процесс формирования экспериментальных умений учащихся мы подчинили следующей концепции (рис. 2).

1. Образовательная область «Естествознание» включает ряд интегративных связей между предметами, в том числе экспериментально-исследовательские умения.

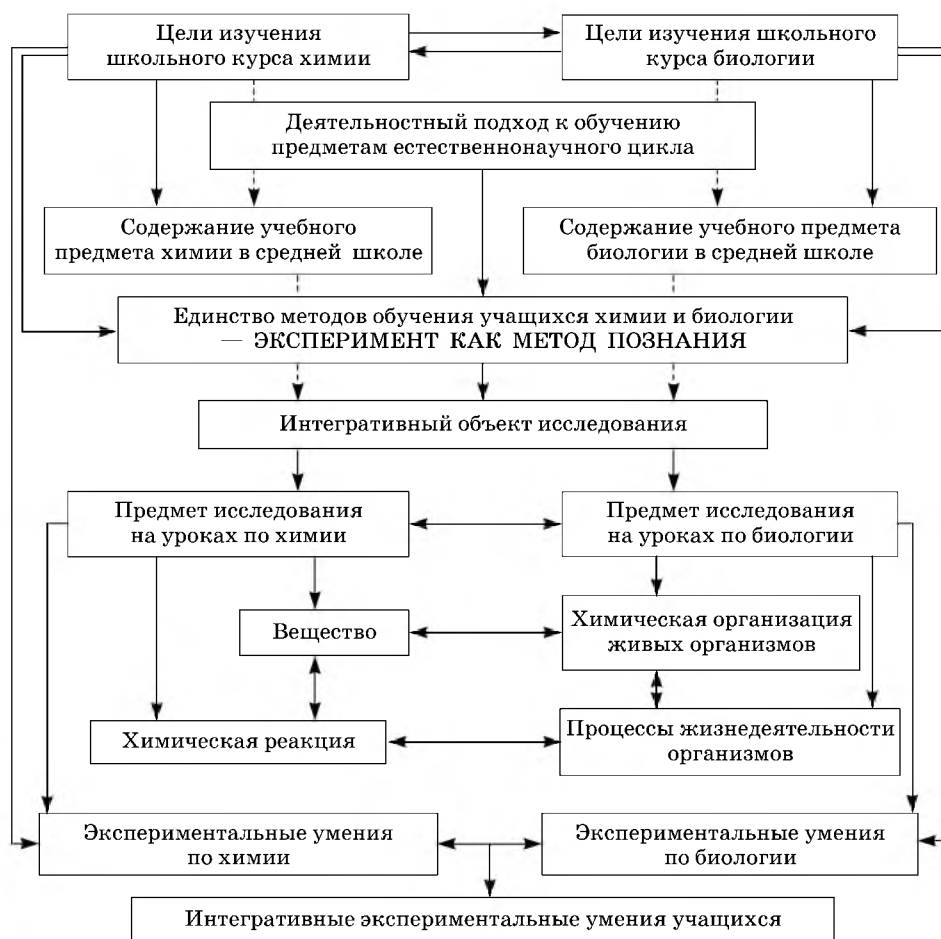


Рис. 2. Модель интеграции экспериментальных умений учащихся

2. Формирование экспериментально-исследовательских умений осуществляется последовательно по мере реализации естественнонаучных предметов учебного плана.

3. Экспериментально-исследовательские умения по мере перехода от предмета к предмету претерпевают преобразования, переосмысливаются с позиций содержания предмета, но сохраняют интегративный характер метода познания.

4. Интегративные свойства экспериментальных умений способствуют разностороннему осмыслению изучаемых объектов.

5. Экспериментальные умения в биологии и химии имеют единую структуру. Они формируются через постановку целей, выдвижение гипотезы, построение плана исследования, выполнение экспериментальных действий, наблюдение, анализ и объяснение полученных результатов.

Приведем разработки двух интегративных лабораторных работ по химии. Определяя их тематику, мы учитывали также изменения в учебной программе по биологии, в результате которых раздел «Человек и его здоровье» совпадает по времени с изучением систематического курса химии и изучается в восьмом классе. В процессе проведения первой из предложенных работ у учащихся формируются следующие интегративные экспериментальные умения: растворять вещества в воде, определять значение показателя pH исследуемой среды, смешивать реагенты, фильтровать. Во второй работе учащиеся осваивают такие интегративные экспериментальные умения, как выделение объектов для исследования в относительно чистом виде, смешение реагентов для исследования в относительно чистом виде, проведение качественных реакций, фильтрование.

ИНТЕГРИРОВАННАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

Тема: Химические свойства кислот.

Цель: доказать, что все кислоты обладают общими свойствами.

Вещества: образцы растворов кислот разного происхождения (соляная, серная, щавелевая, лимонная, муравьиная), универсальная индикаторная бумага, магний (цинк или железо), дистиллированная вода, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор сульфата меди(II), 10%-ный раствор карбоната натрия.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянные стаканчики, спиртовка, спички.

Ход работы. Учащиеся делятся на три группы — исследовательские лаборатории. Каждой лаборатории предлагается выбрать объект для исследования — растительные, животные или минеральные кислоты. Каждая лаборатория исследует образцы выданных кислот и их свойства: I группа — минеральные кислоты (серная, соляная); II группа — растительные кислоты (щавелевая, лимонная); III — животные кислоты (муравьиная). Учащиеся записывают результаты исследования в тетради и вписывают их в сводную таблицу на доске. В зависимости от состава учащихся каждой импровизированной лаборатории учитель может предложить разное количество кислот для исследования.

Результаты исследования свойств кислот различного происхождения

Объект исследования	Название кислоты	Предмет и результаты исследования						
		Агрегатное состояние	Растворимость в воде	Взаимодействие с различными веществами				
				индикатор	щелочь	металл	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	CaCO_3
Минеральные кислоты	Соляная							
	Серная							
Растительные кислоты	Щавелевая							
	Лимонная							
Животные кислоты	Муравьиная							

Вывод. Изученные образцы кислот разного происхождения проявляют сходные свойства (вывод может быть более подробным).

ИНТЕГРИРОВАННАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Работа может быть проведена на уроке биологии соответствующей тематики.

Тема: Ферменты — биологические катализаторы.

Цель: исследовать воздействие ферментов на скорость химических реакций.

Вещества и материалы: амилаза, клубень картофеля, спиртовой раствор йода, дистиллированная вода, 10% -ный раствор серной кислоты.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянные стаканы, пипетки, спиртовка, спички, лабораторный штатив, сетка для нагревания.

Ход работы.

Опыт 1. Разложение пероксида водорода.

1. В две пробирки налить одинаковый объем раствора пероксида водорода.
2. В одну из них добавить на кончике шпателя диоксид марганца, а в другую — небольшой брусок очищенного клубня сырого картофеля. Отметим, что этот опыт обычно проводится как демонстрационный на уроках биологии в 6 классе.

3. Отметить изменения в пробирках.

Опыт 2. Гидролиз крахмала.

Минеральный гидролиз:

1. В химический стакан налить 5—8 см³ крахмального клейстера и разбавить его тройным объемом дистиллированной воды.
2. Добавить в стакан 2 см³ раствора серной кислоты.
3. В штатив поместить 6 пробирок с раствором йода.
4. Из реакционной смеси пипеткой отобрать 2—3 капли раствора из стакана и перенести в первую пробирку с йодом.
5. Начать нагревание стакана с раствором.
6. Через каждые 2—3 мин из стакана с помощью пипетки отбирать пробы и вносить в оставшиеся пробирки с йодом.
7. Зарисовать полученный цветной ряд пробирок с указанием времени взятия проб.

Ферментативный гидролиз:

1. Ополоснуть рот 50 см³ дистиллированной воды.
2. Полученный раствор слюны профильтровать через вату в стакан.
3. Добавить в стакан 5—8 см³ крахмального клейстера.
4. В штатив поместить 6 пробирок с раствором йода.
5. Через каждые 1—2 мин из стакана с помощью пипетки отбирать пробы и вносить в оставшиеся пробирки с йодом.
6. Зарисовать полученный цветной ряд пробирок с указанием времени взятия проб.

Вывод. Биологические катализаторы (ферменты) способствуют более быстрому протеканию химических реакций, чем неорганические соединения.

В заключение следует отметить, что репродуктивный характер многих опытов, включенных в программу по химии для восьмого класса, препятствует развитию интереса учащихся к самостоятельной экспериментальной деятельности. Эксперимент является важным средством и методом обучения химии, но учащиеся начинают знакомиться с экспериментом еще на уроках биологии в шестом классе.

Сравнение проводимых учащимися экспериментов на уроках химии и биологии выявило объективные возможности для формирования и последующего целенаправленного развития интегративных экспериментальных умений учащихся в процессе изучения обоих предметов. Для этого нами разработаны практические занятия для учащихся шестых, седьмых и восьмых классов, дополняющие программные эксперименты и опирающиеся на учебное содержание по предмету. Химический эксперимент на интегративной основе способствует развитию системного мышления учащихся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окольников Ф. Б., Чернобельская Г. М. // Проблемы и перспективы развития химического образования: Тез. докл. 2 Всерос. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. 289 с.
2. Окольников Ф. Б. // Химия в школе. 2007. № 9.
3. Окольников Ф. Б., Веселкова О. Л. // Биология в школе. 2006. № 4.

УДК 004.946+372.857

И. ЖИКИНА, И. ПОРТЯНСКАЯ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ
ИНФО-КОММУНИКАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
В МЕТОДИКЕ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ**

Естественно-научное образование — один из компонентов подготовки подрастающего поколения к самостоятельной жизни. Наряду с гуманитарным, социально-экономическим, валеологическим и технологическим компонентами образования, оно обеспечивает всестороннее развитие личности учащегося за время его обучения в гимназии. Формирование естественно-на-

учной картины мира достигается при условии, что изучение естественных дисциплин — это прежде всего средство, обеспечивающее развитие познавательных способностей личности, расширение ее интеллектуальных возможностей, знакомство с той частью человеческой культуры, которая во многом определяет лицо современной цивилизации.

Заложить фундамент для развития или совершенствования познавательных способностей невозможно без привлечения естественно-научных дисциплин, и особенно химии. Являясь основой современной промышленной технологии, химия способствует развитию логического и абстрактного мышления, навыков синтеза и анализа, сравнений и сопоставлений, современного прогрессивного взгляда на окружающую действительность, ориентации в информационном пространстве. Химия напрямую влияет на жизнь нашего общества, поскольку несет в себе не столько теоретический, сколько прикладной характер.

По этим причинам современная система преподавания должна быть построена на предоставлении учащимся возможностей размышлять, сопоставлять разные точки зрения, разные позиции, формулировать и аргументировать собственную точку зрения, опираясь на знания фактов, законов, закономерностей науки, на собственные наблюдения, свой и чужой опыт. Все это приводит к необходимости использования прогрессивной методики преподавания химии. Мы считаем, что достаточную базу химических знаний учителя помогают заложить новые педагогические технологии. В частности, одним из интересных перспективных направлений является интеграция химии и инфо-коммуникационных технологий (ИКТ), что порождает широкий спектр возможностей.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЗАНЯТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИКТ

В течение последних пяти лет мы широко используем методики, предоставляемые инфо-коммуникационными системами: Интернет, компьютер, программное и аппаратное обеспечение при преподавании школьного курса химии. Можно выделить несколько направлений нашей педагогической деятельности: 1) циклы мультимедийных уроков для 8—11 классов по основным темам государственной программы; 2) использование готовых обучающих программ и виртуальных учебников на эстонском, русском и английском языках, что дает дополнительную интеграцию по предметам; 3) выполнение виртуальных практических работ по некоторым сложным и абстрактным темам; 4) интерактивный контроль и самоконтроль знаний учащихся, подготовка к предметным олимпиадам и викторинам; 5) обратная связь с учащимися и их родителями посредством электронной почты, web-сайтов, форумов и электронного журнала; 6) проектная исследовательская деятельность учащихся.

Школа, в которой мы работаем, располагает большими возможностями применения прогрессивных инфотехнологий в учебном процессе. Так, кабинет химии оснащен компьютером, мультимедийным проектором и Smart-доской. Это позволяет использовать возможности ИКТ при проведении уроков. К настоящему времени разработаны циклы мультимедийных уроков по основ-

ным темам школьного курса химии для 8—11 классов, в среднем 45—50 уроков на класс. Цель применения мультимедийных презентаций — визуализация информации, упрощение восприятия абстрактных понятий, возможность многократного воспроизведения учебного материала, структурирование информации, индивидуализация процесса обучения, современность и активация познавательной деятельности. При составлении презентаций к таким урокам используются обобщения учителя, интерактивные схемы, материалы виртуальных учебников и готовые обучающие программы на CD [1].

Наиболее интересными виртуальными учебниками представляются следующие: «Virtual Chemistry», «Colby Chemistry» — Оксфордский университет, «General, Organic and Biochemistry» — University of Arkon, «Органическая химия» — Самарский государственный университет, «Химия для всех» — Московский государственный университет прикладной биотехнологии.

В нашей гимназии используются готовые обучающие программы, представленные Марийским государственным университетом — «Образовательная коллекция» (базовый курс химии 8, 9, 10 и 11 классы) и «Виртуальная лаборатория», электронная библиотека «Просвещение», серия «1С-Репетитор» (российские разработки), а также электронные продукты Тартуского университета — «Multimeedia orgaaniline ja anorgaaniline keemia» (Мультимедиа-пособие по органической и неорганической химии), «Multimeedia loodusopetus» (Мультимедиа-пособие по естествознанию). Опыт практической работы показывает, что ни один из виртуальных учебников, также как и ни одна обучающая программа, полностью не отвечает требованиям государственной программы курса химии и видению учителя.

Российские обучающие программы, несмотря на массу достоинств, имеют существенный недостаток — излишнее теоретизирование и усложнение материала, что в совокупности с принципиальной разницей программ обучения делает их неудобными в перманентном использовании. Достоинством эстонских обучающих программ на CD является не только расширение возможностей билингвального обучения в русскоязычной школе, но и некоторые технические новшества. Так, эстонская программа по органической химии предоставляет возможность одновременного открытия двух окон для конструирования молекул, что выгодно отличает эту программу от множества других. Два окна позволяют сравнивать структуру изомеров, конформеров, оптических антиподов, соединений различных классов и т. д. Программа по естествознанию полностью адаптирована к эстонской государственной программе по химии.

Некоторые из наиболее удачных обучающих программ установлены в компьютерных классах нашей гимназии, куда учащиеся могут прийти в свободное время для самостоятельной работы. Использование обучающих программ не является самоцелью, однако их применение высвобождает время учителя, делает урок интереснее и нагляднее, учебную работу более продуктивной [2]. Большой интерес у учащихся вызывает такая форма работы, как проектная исследовательская деятельность.

Целью проектного обучения является повышение личной уверенности у каждого участника проектного обучения, его самореализация и рефлексия, развитие у учащихся осознания значимости коллективной работы для получения результата, роли сотрудничества, совместной деятельности в процессе

выполнения творческих заданий, формирование исследовательских навыков и умений. Иллюстрацией проектного обучения могут служить уроки химии в специализированном классе с углубленным изучением химии и инфотехнологий, где уже в течение нескольких лет работает проект «Ученик — учитель». Тема «Неметаллы» предлагается в форме проектного обучения, когда учащиеся проводят уроки по предложенной тематике. Работа идет в группах, форма работы группы планируется индивидуально, в зависимости от излагаемого материала. Учащиеся проводят уроки в своем классе, учитель же выполняет роль консультанта и наблюдателя. Для каждого урока собирается информация по теме, оформляется в виде презентации в Microsoft Power Point или Macromedia Flash с использованием видео- и фотоматериалов, интерактивных схем и обучающих программ. Теоретическая часть сопровождается демонстрационными и лабораторными опытами. Для контроля полученных знаний используются тесты on-line в APSTest или проверочные работы, подготовленные самими учащимися. В конце проекта учащиеся получают оценку по химии и ИКТ. Из числа выполненных проектов следует отметить наиболее интересные исследования по темам: «Сравнительный анализ рекламной продукции: стирального порошка, памперсов, зубной пасты и т. д.», «Определение содержания тяжелых металлов в почве и снеге», «Кислотные дожди в городе и их влияние на коррозию», «Производство духов, бумаги на базе школьной химической лаборатории» [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Преподавание химии с использованием ИКТ позволяет усилить мотивацию и интерес учащихся к урокам. Постоянно растет количество учащихся, выбирающих государственный экзамен по химии, и, естественно, вырос средний балл государственного экзамена. Кроме того, возросло число учащихся, выбирающих химию своей будущей специальностью (рис. 1) [3].

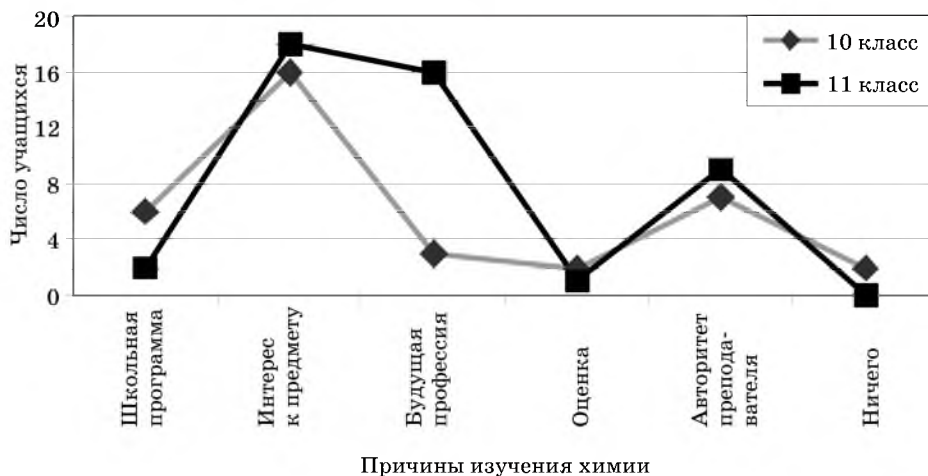


Рис. 1. Результаты анкетирования учащихся 10—11 классов: причины, побуждающие изучать химию в начале и конце курса специализации

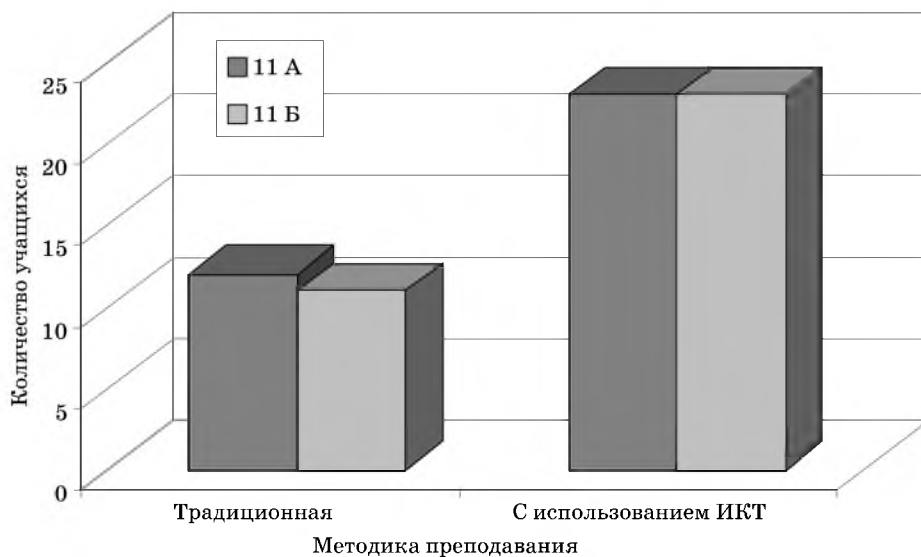


Рис. 2. Результаты анкетирования учащихся 11 классов, 2007 г.:
какая из методик больше соответствует получению знаний

Увеличилось также число желающих заниматься исследовательскими работами по химии на городском и республиканском уровнях. Так, в 2007/2008 учебном году исследовательская работа учащихся 11 класса по теме «Молочное производство и сыры в Эстонии» признана лучшей в городе. Учащиеся нашей гимназии впервые вошли в команду Эстонии для участия в международной олимпиаде. Из результатов ежегодного анкетирования учащихся гимназических классов вырисовывается следующая картина: большинство учащихся (две трети) предпочитают современную методику преподавания химии с использованием ИКТ [4]. Тем не менее, они не исключают и традиционные методы (рис. 2).

С подобным выводом нельзя не согласиться, поскольку, кроме уроков с применением ИКТ, необходимы уроки решения задач, лабораторные и практические работы и т. д., то есть необходимо разумное сочетание различных методов обучения.

ВЫВОДЫ

Разработанная методика использования инфо-коммуникационных технологий является одним из возможных активных методов обучения, применяемых в современной школе. Методика не заменяет классно-урочную систему, а только дополняет ее, обогащая новыми возможностями. Методика апробирована не только в рамках одной гимназии, но и неоднократно предлагалась на городских и республиканских конференциях учителей естественно-научных предметов, а также на курсах, проводимых авторами статьи, где она получила высокую оценку коллег и департамента образования Эстонии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *ikina I.* // Past and present of natural sciences in Daugavpils University. Daugavpils Saule. 2006. P. 115.
2. *Жикина И., Портянская И.* // 13 national scientific conference «Natural Science Education at a general School». Каунас, 2007. С. 163—165.
3. *Жикина И., Портянская И.* // «Kimijas izglitiba skola — 2007». Рига, 2007. С. 122—124.
4. *Жикина И., Портянская И.* // Proceedings of International Scientific Practical Conference. Siaulai, 2006. P. 119—121.

УДК 372.854

С. В. КОРНИЛАЕВ

ОБУЧЕНИЕ ШКОЛЬНИКОВ ХИМИИ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛА УЧАЩИХСЯ

Современная концепция школьного химического образования предусматривает более широкое использование в обучении видов деятельности, направленных на развитие интеллекта учащихся, их творческого мышления. Поэтому для современного педагога особенно важны не только теоретические знания в области своего предмета, но и практические умения и навыки работы с детьми разного пола. Данный вопрос активно исследуется в педагогике и психологии и является особенно обсуждаемым на сегодняшний день в связи с изменениями, происходящими в обществе.

По принципу раздельного обучения работали все дореволюционные учебные заведения. Совместное обучение возникло после революции на волне борьбы за равноправие, с 1918 г. мальчики и девочки стали учиться вместе. Вернулись к разделению в 1943 г., но уже через 11 лет учащихся снова объединили. Сегодня в сотнях школ России созданы классы для мальчиков и девочек. В порядке эксперимента во многих регионах России в школах создаются «мужские» и «женские» классы, в США число школ, осуществляющих дифференциацию по половому признаку, увеличилось с 3 в 1995 г. до 241 к 2007 г. Общество до сих пор не выработало определенного отношения к проблеме половой дифференциации в обучении, проблема остается актуальной и значимой.

В настоящее время нет учебных программ, обеспечивающих школьнику возможность овладеть знаниями с учетом индивидуальной избирательности к содержанию, виду и форме материала. Цель работы заключается в практической разработке методической системы организации обучения в пропедевтическом курсе для школьников разного пола на уроках химии в VII классах.

Отправным пунктом построения исследования стал анализ состояния современной методики обучения химии и данные нейропсихологов [1], послужившие психологической основой исследования.

Для изучения данного вопроса и решения поставленных задач нами было организовано исследование, состоявшее из трех последовательных этапов.

Первый этап работы включал в себя анализ отечественной и зарубежной литературы по изучаемому вопросу, который позволил подразделить всю литературу на несколько основных классов: литература по педагогике [2, 3]; литература по психологии [4, 5]; литература по методике обучения химии [6—8]; литература, посвященная гендерной педагогике и половой дифференциации [9, 10]. В результате работы с литературой был теоретически исследован вопрос половых различий в истории, проявление мужского и женского в природе и социуме, особенности осуществления половой дифференциации на сегодняшний день.

Также нами было организовано и проведено констатирующее исследование. Для проведения исследования нами были разработаны оценки. Для этого были разработаны критерии оценки особенностей восприятия учебного материала мальчиками и девочками и составлены анкеты для учителей, учеников и родителей.

Анализ экспертной карты «Портрет идеального ученика» и проведенное анкетирование показывает, что большинство учителей нацелено на воспитание у детей послушания, прилежания и исполнительности. Учителя, исходя из собственных интересов, склонны поощрять у учеников обоих полов скорее женские, чем мужские качества. От учеников ждут, чтобы они сидели тихо, выполняли указания, внимательно слушали учителя. Многие учителя отмечают на уроках, что мальчики очень плохо воспринимают информацию на слух; девочкам же сложнее работать с абстрактными фигурами и понятиями.

Анкетирование учащихся показало, что мальчикам в большей степени интересны творческие и индивидуальные домашние задания, а также решение задач. Девочки же, как правило, предпочитают задания на воспроизведение изученного материала или написание доклада. Из полученных данных можно сделать вывод, что мальчики лучше выполняют поисковую деятельность, выдвигают новые идеи.

Из творческих работ мальчиков видно, что они, как правило, предлагают нестандартные варианты решения проблем, не боятся высказывать оригинальные и порой фантастические предположения. Что касается девочек, то у них отмечается большая склонность к детализированию, более точное воспроизведение подробностей.

В ходе проведения исследования также был проведен анализ успеваемости мальчиков и девочек на основании выполнения итогового теста для учеников. Самые высокие результаты продемонстрировали учащиеся, выполняя задания на воспроизведение знаний, а также на понимание явлений. В выполнении этих заданий лидируют девочки.

Мальчики, отвечая на вопросы, проверяющие владение методикой научного познания, показали лучший результат, чем девочки. Девочки же лучше и быстрее сориентировались в заданиях, требующих составить фразу из имеющегося набора слов (90 % правильных ответов), что подчеркивает их лидерство в словесно-речевой деятельности.

Второй этап работы был посвящен разработке собственной методики проведения занятий на пропедевтическом этапе обучения школьников химии, учитывающей особенности пола учащихся, и выработке методических рекомендаций к проведению занятий с семиклассниками на основании организованного исследования.

В связи с тем, что удельный вес самостоятельной работы в начале обучения в VII классе невелик, при рассмотрении учебного материала можно применить проблемный метод. Например, урок начинать с вопроса: «на основании каких свойств веществ может основываться их применение? Почему?» Например, «назовите, каким свойством глины пользуется гончар при изготовлении посуды? При каких условиях это свойство теряется?». Использование проблемного метода также было обосновано тем, что мальчики лучше выполняют поисковую деятельность. Реализация проблемного метода изложения способствует развитию навыков критического мышления, умения задавать вопросы, коллективно обсуждать и решать проблему.

Выше указано, что девочки превосходят мальчиков в словесно-речевой деятельности, но ответы учениц более однообразны. Поэтому для них особенно полезно использование заданий творческого характера, предусматривающих применение умений разных типов, например: написание различных сочинений на химическую тематику (работы, описывающие жизнь в отсутствие какого-либо важного для организма вещества или свойства неизвестного минерала), самостоятельное составление вариантов задач, задания на «конструирование» прибора для проведения реакции. При использовании творческих заданий для девочек важно усиливать требования самостоятельного поиска решения, а для мальчиков, которым обычно тяжело довести начатую работу до конца, требования в получении итогового результата и мотивацию на работу с литературой при самопроверке.

В связи с тем, что утомление неодинаково сказывается на работе мозга у детей разного пола (у мальчиков при этом больше страдают левополушарные процессы, а у девочек — правополушарные), урок эффективнее начинать с беседы, активизирующей умственную деятельность учащихся. Применение такого метода важно и потому, что мальчикам для включения в урок необходимо больше времени, чем девочкам. Подобное введение в начале урока позволяет создать благоприятную атмосферу для усвоения нового материала. По той же причине нами использовался метод двукратного объяснения учебного материала. В связи с тем, что мальчики медленнее, чем девочки, включаются в работу, излагаемый в начале урока новый материал учениками зачастую не усваивается. Для организации работы материал сначала излагался в полном объеме со средствами наглядности, а затем опорные знания темы кратко повторялись.

Положительный результат дало усиление практической направленности содержания курса (изучение явлений, процессов, объектов, веществ, окружающих учащихся в их повседневной жизни). Так, при изучении темы «Смеси» можно предложить учащимся дома самостоятельно подготовить различные типы смесей веществ, для разделения которых надо применить отстаивание, фильтрование, перегонку, а на уроке обменяться между собой готовыми смесями и обсудить возможные способы их разделения.

Эффективно для мальчиков и девочек использование заданий, проверяющих различные виды деятельности. Например, при изучении темы «Закон сохранения массы веществ» после объяснения учителя учащимся можно продемонстрировать эксперимент: на левую чашку весов подвесить сосуд Ландольта, в одну часть сосуда прилить раствор кислоты, а в другую поместить кусочек мела. Весы уравновесить, а затем прилить раствор кислоты к мелу. Если школьникам с одним типом мышления после демонстрации дос-

таточно предложить ответить на задание: «Почему левая чашка весов поднялась вверх?», то других полезнее попросить изобразить увиденный опыт на рисунке. Необходимо также задать вопрос: «как следует поставить опыт, чтобы он соответствовал закону сохранения массы веществ?», подтолкнув школьников к поиску причин увиденного явления.

Половые особенности учащихся учитывались нами и при выполнении химического эксперимента. Здесь важно правильно оценить роль средств наглядности и роль словесных инструкций: если мальчикам для проведения эксперимента бывает достаточно схематического изображения прибора, то девочкам эффективнее дать устные задания с указаниями к проведению работы. Отметим, что увлечение наглядностью и экспериментом может привести к такому отрицательному последствию, как недостаточное развитие речи учащихся, особенно мальчиков, которые, правильно выполнив эксперимент, зачастую оказываются неспособными теоретически его обосновать. Поэтому мы при проведении опытов и просили девочек зарисовывать прибор на доске, а мальчики при этом делали комментарии, описывали суть опыта и вели протокол.

Заканчивался урок совместным подведением итогов и кратким обобщением. Основные выводы оформлялись в виде таблиц, схем, графиков, позволяющих зрительно фиксировать важнейшие понятия в их взаимосвязи.

Большое значение имела работа в группах. Наиболее эффективно было стимулирование совместной коммуникативной деятельности в смешанных группах. В этом случае формируется противоречие между различными уровнями подготовки мальчиков и девочек, их способностями и личностными качествами. При разрешении этих противоречий создаются оптимальные условия развития всех членов группы.

Заключительный этап нашей работы состоял в том, чтобы, основываясь на исследовании особенностей влияния биологической и социальной составляющих пола на процесс получения, усвоения и дальнейшего применения получаемых школьниками знаний, умений и навыков, проверить эффективность разработанной методики обучения школьников. Проверка показала, что при использовании методики, учитывающей особенности пола учащихся, были достигнуты определенные успехи в обучении школьников химии. Рост наблюдался по таким показателям, как изменение уровня мотивации к обучению; успешность учебной деятельности при изучении материала пропедевтического курса, а также при изучении вопросов базового курса; активность на занятиях; использование дополнительных источников информации при подготовке к занятиям; умение строить ответ у доски и с места; аккуратность при выполнении заданий.

Результаты работы, организованной по разрабатываемой нами методике, показывают, что учет особенностей пола учащихся позволяет не только улучшить результаты обучения, но и способствует развитию более лабильной личности ребенка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремеева В. Д., Хризман Т. П. Мальчики и девочки — два разных мира. СПб. : Питер, 2000. 178 с.
2. Белухин Д. А. Основы личностно ориентированной педагогики. М. : МПСИ, 2005. 448 с.

3. Якиманская И. С. Личностно ориентированное обучение в современной школе. М. : Сентябрь, 1996. 96 с.
4. Бреслав Г. М., Хасан Б. И. // Вопросы психологии. 1990. № 3. С. 64—71.
5. Кон И. С. // Вопросы психологии. 1981. № 2. С. 47—57.
6. Зуева М. В. Обучение учащихся применению знаний по химии. М. : Просвещение, 1987. 144 с.
7. Иванова Р. Г., Суравегина И. Т. // Химия в школе. 1990, № 6. С. 42.
8. Кирюшкин Д. М. Методы обучения химии в средней школе. М. : Просвещение, 1968. 495 с.
9. Штылева Л. В. // Гендерный подход в дошкольной педагогике: теория и практика. Мурманск, 2001. Ч. 1. С. 77—87.
10. Vet S. // J. Pers. Soc. Psychol. 1975. № 31. P. 69 76.

УДК 37.016:54

О. В. РОЗНОВСКАЯ

ИНТЕГРАТИВНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ КУРСОВ ПО ВЫБОРУ И ФАКУЛЬТАТИВНЫХ КУРСОВ ПО ХИМИИ

Интеграция — это широкое многозначное и многоаспектное понятие, которое характеризуется как ведущая тенденция современного образования. Принцип интегративности — один из важнейших в методологии и дидактике. В наиболее общем смысле под интеграцией понимают процесс и результат создания неразрывно связанного, единого, целого. Этому способствует установление в обучении внутри- и межпредметных связей как механизмов и средств интеграции.

Интеграция является центральным понятием интегративного подхода к обучению, который широко используется в исследованиях философов, психологов, педагогов и методистов. Целью данной статьи является раскрытие сущности и возможностей использования интегративного подхода в создании курсов по выбору и факультативных курсов по химии для школьников.

В связи с этим выявим основания для использования интегративного подхода при отборе и конструировании содержания школьного химического образования с философских, общенаучных, социально-практических и дидактических позиций [1].

Философское обоснование интегративного подхода к обучению базируется на учении о детерминизме (онтологическое основание) и теории познания (гносеологическое основание).

Согласно учению о детерминизме, окружающий нас мир един во всем многообразии его проявлений. Все процессы, происходящие в нем, взаимосвязаны и взаимообусловлены. Отсюда следует, что одной из задач обучения является формирование у школьников системного мышления. Системное мышление — это способность видеть мир взаимосвязано, как единую систему, понимать связь и взаимообусловленность всех его проявлений. Данное

философское положение обосновывает не только целесообразность использования интегративного подхода в обучении, но и подтверждает необходимость формирования у школьников системных химических знаний.

С точки зрения гносеологии процесс познания окружающего мира имеет следующую логику: первичный синтез — анализ — вторичный синтез. Следовательно, процесс обучения должен состоять из следующих этапов: целостное восприятие объекта изучения (интеграция) — системный анализ объекта (дифференциация) — обобщение данных, полученных в результате анализа (интеграция). Таким образом, процесс познания должен начинаться и заканчиваться интеграцией знаний.

В процессе обучения у школьников часто формируются разрозненные между собой массивы знаний по разным учебным предметам. Ученику очень сложно самостоятельно установить нераскрытые взаимосвязи между элементами разнопредметных знаний. Нередко одни и те же понятия, изложенные в разных предметах, воспринимаются учащимися как разные. В результате возникает аддитивность (суммарность, не образующая целостность) знаний, которые выражаются в неумении ученика применять знания из одного учебного предмета при изучении другого. Перечисленное позволяет сделать вывод о наличии философских оснований для использования интегративного подхода при обучении школьников химии.

Общенаучное обоснование применения интегративного подхода при отборе и конструировании содержания школьного химического образования базируется на грядущем в XXI в. глобальном синтезе научных знаний. В настоящее время все очевиднее становится то, что достигнуть успеха в познании фундаментальных свойств Вселенной возможно только на основе интеграции знаний об окружающем мире, включающем физический мир, мир химических превращений, царство живых существ. Процесс интеграции знаний приводит к размыванию границ между науками. На их стыках возникают новые, пограничные науки, имеющие интегративный характер. Уже сейчас наибольший интерес вызывают исследования, имеющие междисциплинарный характер. Таким образом, содержание школьного химического образования на современном этапе должно отражать ведущую тенденцию современной науки — ее интегративный характер.

Принципиально важным является вопрос о сосуществовании процессов интеграции и дифференциации в науке и школьном химическом образовании. Эти два процесса соответствуют двум ведущим тенденциям человеческого познания: с одной стороны, представлять мир как единое целое, а с другой стороны — как можно глубже и конкретнее понимать закономерности и качественное своеобразие различных структур и систем. Обе тенденции взаимно обуславливают друг друга. Малейшие изменения целостной системы в направлении развития дифференциальных процессов вызывают адекватный отклик процессов интеграции в системе. Такова диалектика развития науки. Аналогичные процессы происходят и в системе образования. Этому способствует единство объектов изучения, научных законов, теорий и методов исследования в циклах соответствующих наук, в частности теоретико-методологическое единство химии с другими естественными науками.

Социально-практическим обоснованием для использования интегративного подхода в обучении выступает целостность человеческого феномена, единая система деятельности человека, единство науки и научного знания и др.

Дидактическое обоснование использования интегративного подхода в обучении определяется комплексом потребностей современного школьного образования. Как известно, традиционная система конструирования содержания образования предполагает отражение структуры науки в структуре соответствующего учебного предмета. Каждый учебный предмет представляет собой основы знаний той или иной науки. Такой подход способствует формированию системы знаний по определенному предмету. Процесс изучения школьного курса представляет собой линейное движение от азов науки к более сложным знаниям. В этом случае соблюдается систематичность и преемственность знаний. Однако такой подход к отбору содержания образования требует устранения ряда недостатков.

Во-первых, как уже указывалось, современная наука имеет тенденцию к интеграции различных областей знания. Следовательно, при отборе содержания школьного химического образования необходимо учитывать современные тенденции развития науки химии.

Во-вторых, главным недостатком данной системы является то, что учебные предметы между собой слабо взаимосвязаны. Каждый учебный предмет существует как бы сам по себе, независимо от других. Это приводит к формированию у школьников локальных представлений о научной картине мира. Решить эту проблему призван именно интегративный подход.

Отметим, что интегративный подход отчасти уже используется в методике обучения химии в средней и высшей школе, о чем свидетельствуют публикации [2 13].

Поскольку химия входит в состав фундаментальных естественнонаучных дисциплин, для обсуждения подходов к интеграции содержания школьного курса химии с другими учебными предметами выделим основные тенденции интеграции содержания естественно-научного образования. К ним относятся следующие:

- единство материального мира, характеризующееся соединением аналитического и синтетического подхода в целостном познании мира и отражением этой целостности в содержании школьного естественно-научного образования с учетом познавательных возможностей и способностей учащихся;
- межнаучный синтез естественных наук, интегрирующий знания о природе и требующий их отражения в учебно-познавательной деятельности учащихся, направленной на достижение целостности процесса познания природы;
- взаимосвязь естественных и гуманитарных знаний, обеспечивающая гуманизацию и гуманитаризацию школьного естественно-научного образования, движение к органичному единству естественно-научного и гуманитарного образования;
- единство процессов дифференциации и интеграции в конструировании содержания образования, требующего, с одной стороны, разработки содержания, удовлетворяющего потребностям личности, а с другой — целостного представления содержания, отвечающего дидактико-методическим требованиям.

Рассматривая ступени интеграции содержания образования, мы вслед за М. С. Пак [3] выделяем следующие.

1. Межпредметные связи на основе координации (согласования) учебных программ по родственным предметам с позиции общности трактовки изучаемых объектов, явлений, процессов, понятий и с учетом времени их изучения.

2. Конгломерация компонентов содержания разных учебных предметов. Для данного направления интеграции характерна «клочковатость» содержания и слабая внутренняя концептуальная связь между его компонентами.

3. Слияние и синтез в одном интегрированном учебном курсе (разделе, теме) компонентов содержания разных учебных предметов.

Первые две ступени следует рассматривать как незавершенные стадии интеграции, а синтез — как ее завершенную стадию. При этом важно учесть, что интеграция на уровне дидактико-методического синтеза должна осуществляться не искусственно, а исходить из осознанной потребности к рационализации образовательного процесса, его оптимизации, повышения эффективности обучения, удовлетворения познавательных потребностей, возможностей и интересов школьников.

Итак, мы определили основные теоретические подходы к осуществлению интеграции содержания школьного химического образования. Вместе с тем любая педагогическая интеграция значима только в том случае, если она способствует качественным изменениям личности ученика. Опираясь на работы ведущих психологов, можно утверждать, что личность формируется и развивается в процессе соответствующей деятельности. Таким образом, следует говорить о необходимости рассмотрения процессов интеграции в системе образования с точки зрения взаимосвязи и взаимодополняемости интегративного и личностно-деятельностного подходов.

В структуре самой познавательной деятельности заложены интегративные начала, определяющие логику личностно-деятельностного подхода, устанавливающего соотношения между целями, мотивами и условиями деятельности посредством выполнения личностью конкретных действий. Отсюда любая деятельность, в сущности, — это интеграция действий, приводящая к реальному результату и достижению цели деятельности. Следовательно, уровень целостности конкретной познавательной деятельности определяется объемом и содержанием интегративных действий, обуславливающих структуру этой деятельности. Отсюда можно сделать вывод, что интеграция содержания естественно-научных учебных предметов (в частности, химии и биологии) должна привести к формированию у школьников качественно новых способов деятельности, обладающих высоким уровнем целостности. Накопление опыта такой деятельности в учебном процессе будет способствовать появлению у них качественно новых умений и навыков.

На основе приведенных выше теоретико-методологических положений нами был разработан курс по выбору «Химические врата в мир естествознания» [14, 15]. Основными задачами этого курса являются:

1) формирование у школьников осознанных представлений о химии как одной из фундаментальных естественных наук, раскрытие целостной химической картины природы и основных этапов ее познания;

2) обобщение и систематизация знаний учащихся об изученных ранее основных химических законах и теориях, методах химических исследований;

3) раскрытие учащимся содержательных взаимосвязей между изучаемыми курсами химии и биологии;

4) развитие мышления учащихся, формирование у них умений самостоятельно приобретать знания по химии и комплексно применять их для объяснения биологических процессов и природных закономерностей.

Разработанный нами курс по выбору включает пять основных разделов: «Биологические объекты и процессы с точки зрения химии», «Законы химии как часть фундаментальных законов естествознания», «Химические теории и их роль в познании природы вещества», «Химические методы в системе естественнонаучных методов исследования» и «Химическая картина природы и эволюция представлений о ней». Уже из названий этих разделов следует, что в ходе изучения данного курса происходит обобщение и систематизация знаний учащихся, полученных в основном курсе химии средней школы.

Каждый раздел курса предполагает проведение демонстрационного и ученического эксперимента. Большинство предлагаемых опытов несут химико-биологическую направленность, но ориентированы на подтверждение изученных учащимися законов и теорий химии. Программа данного курса предполагает решение учащимися химических задач. В результате учащиеся еще раз отрабатывают умение решать типовые задачи по курсу химии основной школы, но при этом само содержание задач уже несет химико-биологическую направленность.

Результатами такой интеграции будут выступать:

- новое знание — результат усвоения связей между знаниями из разных предметов (биолого-химические понятия и закономерности);
- новое обобщенное умение (например, умения в области междисциплинарного биолого-химического эксперимента);
- новые ценностные ориентации (формирование целостных представлений о химической картине природы как части естественно-научной картины мира).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аршанский Е. Я. Непрерывная химико-методическая подготовка обучающихся в системе «профильный класс — педвуз — профильный класс». М. : Прометей, 2005. 336 с.
2. Кузнецова Н. Е. Формирование систем химических понятий при обучении химии. М. : Просвещение, 1989. 144 с.
3. Пак М. С. Теория и методика интегративного подхода к обучению химии в ПТУ. СПб. : Образование, 1992. 36 с.
4. Минченков Е. Е. Междисциплинарные связи в преподавании химии / Общая методика обучения химии. М. : Просвещение, 1981. С. 143—161.
5. Шмуклер Е. Г. Использование математических знаний при обучении химии в школе: Автореф. дис. ... канд. пед. наук. М., 1979. 184 с.
6. Ерыгин Д. П. Проблемы взаимосвязи изучения химии и биологии в средней общеобразовательной школе: Дис. ... докт. пед. наук. М., 1978. 356 с.
7. Титова И. М. О функциях искусствоведческих знаний в развивающем обучении химии // Совершенствование содержания и методов обучения химии в средней школе. СПб. : РГПУ им. А. И. Герцена, 1991. С. 58—65.
8. Дьякович С. В. // Химия в школе. 1995. № 5. С. 19—22.
9. Родыгина И. В. // Химия в школе. 1995. № 5. С. 22—24.
10. Чернобельская Г. М. Система методической подготовки учителя химии в педвузе. Дис. ... докт. пед. наук в форме научного доклада. М., 1989. 37 с.
11. Шаталов М. А. Система методической подготовки учителя химии на основе проблемно-интегративного подхода. СПб. : РГПУ им. А. И. Герцена, 2004. 103 с.
12. Пак М. С. // Актуальные проблемы химико-педагогического и химического образования в средней и высшей школе: Материалы 48 Герценовских чтений. СПб., 2001. С. 5—6.

13. *Фадеев Г. Н.* // Актуальные проблемы химико-педагогического и химического образования в средней и высшей школе: Материалы 48 Герценовских чтений. СПб., 2001. С. 36—37.
14. *Аршанский Е. Я., Розновская О. В.* // Хімія: проблеми викладання. 2007. № 8. С. 32—37.
15. *Аршанский Е. Я., Розновская О. В.* // Химия в школе. 2008. № 1. С. 32—39.

УДК 54:378

Е. Б. ГОРОДИШЕНИНА

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРЕЕМСТВЕННОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРЕДМЕТОВ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНОГО ЦИКЛА В КУРСЕ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

Одним из принципов обучения является принцип преемственности, которую можно понимать как преемственность в содержании, формах и методах обучения, а также преемственность в применении знаний. На разных этапах обучения в школе учащиеся сталкиваются с одними и теми же темами, однако их объем и глубина изучения является различными. При этом реализация преемственности подразумевает то, что каждое новое знание сменяет старое, сохраняя в себе некоторые его элементы, а каждый предыдущий уровень должен подготовить учащегося к восприятию последующих.

Рассмотрим более подробно пути реализации межпредметной и внутрипредметной преемственности при изучении естественно-научных предметов в средней школе на примере изучения темы «Вода. Растворы. Растворимость».

«Химия — это искусство, которое учит, как растворять природные тела». Такое определение науки о веществах и их превращениях встречалось во многих книгах алхимиков и даже перекочевало в некоторые учебники химии XVII—XVIII вв. Это определение подчеркивает, какое огромное значение придавалось поиску универсального растворителя, которым по праву можно считать воду, и процессу растворения в химических превращениях, а также какую значимую роль играли растворы в истории химического производства. Тема «Вода. Растворы. Растворимость» не утратила своей актуальности и по сей день: человек чаще всего сталкивается именно с этим растворителем и имеет дело с процессами, протекающими в водной среде. Рассмотрению данной темы уделяется большое внимание как в курсе химии, так и в курсах других естественно-научных предметов средней школы [1—9].

Знакомство с химической информацией начинается на пропедевтическом этапе в курсе «Человек и мир». При его изучении учащиеся получают первые представления о воде как веществе, ее физических свойствах, агрегатном состоянии при различных условиях (табл. 1).

На следующих этапах школьного образования знания конкретизируются и дополняются в курсах биологии (табл. 2), географии (табл. 3) и химии (табл. 4).

Таблица 1

**Представление информации по теме
«Вода. Растворы. Растворимость» в курсе «Человек и мир»**

Класс	Тема	Количество часов
II	Вода и жизнь	3
III	Разнообразие водоемов	3
V	Вода	4
VI	—	—

Таблица 2

**Представление информации по теме
«Вода. Растворы» в курсе биологии**

Класс	Тема	Количество часов на базовом уровне
VII	Минеральное питание и водообеспечение растения: «Воздушное питание растения, транспорт веществ», «Бактерии», «Водоросли»	5
	«Живой организм и окружающая среда»	3
IX	Внутренняя среда организма	3
X	Биосфера — живая оболочка земли	8
	Организм и среда	12
	Человек и окружающая среда	14
	Человек и биосфера	13
XI	Химические компоненты живых организмов	8
	Обмен веществ в живых организмах	11

Таблица 3

**Представление информации по теме
«Вода. Растворы. Растворимость» в курсе географии**

Класс	Тема	Количество часов на базовом уровне
V	Гидросфера. Мировой океан (12 лет)	11
	Воды суши	11
VI	Гидросфера. Мировой океан (11 лет)	4
	Воды суши	5
VII	Природные ресурсы и мировое хозяйство	12
VIII	—	
IX	Природные условия и ресурсы Беларуси	8
	Природопользование	3
X	Человек и окружающая среда	4
	Сущность глобальных проблем человечества	5
XI	Географическая оболочка земли	8
	Природные ресурсы земли	3
	Географическая оболочка как объект антропогенного воздействия	4
	Глобальные проблемы человечества и пути их решения	3

Таблица 4

**Представление информации по теме
«Вода. Растворы. Растворимость» в курсе химии**

Класс	Тема	Количество часов на базовом уровне
VIII	Вода	6
IX	Растворы	14
X	Качественные реакции на органические и неорганические вещества, растворимость веществ, ряд напряжений металлов, химические реакции	
XI	Химия растворов	8
XII	Качественные реакции на органические и неорганические вещества, растворимость веществ, ряд напряжений металлов, химические реакции	

В базовой школе (8—9 классы) учащиеся получают знания о значимости воды для живых организмов, процессах жизнедеятельности животных и растительных организмов, протекающих в водной среде. На заключительном этапе обучения (10—11 классы) происходит подробное знакомство с особенностями строения молекулы воды, превращениями веществ в водной среде, свойствами растворов. Следует отметить, что на старшей ступени обучения широко обсуждаются экологические проблемы, связанные с водой, и пути их разрешения. Удивительным оказался тот факт, что курс физики в средней школе имеет наименьшее число точек соприкосновения с курсом химии по теме «Вода. Растворы. Растворимость». В курсе физики вопросы, относящиеся к данной теме, представлены в следующих разделах: 8 класс — «Тепловые явления», 10 класс — «Статика и динамика жидкостей», 12 класс — «Физика конденсированных сред», «Электромагнитные явления в веществе».

В курсе химии уделяется непосредственное внимание индивидуальным свойствам воды, причинам особенностей поведения воды и характеристикам водных растворов. В то же время другие предметы естественно-научного цикла уделяют особое внимание воде и растворам как питательной среде и среде обитания, затрагивают экологический аспект. Курс химии завершает формирование целостных знаний учащихся по данной теме, способствуя закреплению межпредметных вертикальных связей.

Переход в изучении химии от базовой к средней школе предполагает углубление и расширение знаний о воде и растворах, полученных в 9 классе. Рассмотрим место данной темы в курсе 10 и 11 классов на примере программы УОУ «Лицей БГУ» [10—11]. Базовый, повышенный и углубленный уровни изучения предметов школьного курса реализуются здесь в рамках соответствующих направлений обучения, среди которых основными являются гуманитарный, естественно-научный и физико-математический. Эти направления в лицее представлены соответственно историческими и филологическими, химическими и биологическими, математическими и физическими классами. Особенностью программ Лицея БГУ является то, что предмет «Химия» в классах гуманитарного и физико-математического профиля изучается на базовом уровне, в биологических классах — на повышенном уровне, и в химическом классе — на углубленном уровне, а также то, что тема «Вода.

Растворы. Растворимость» наиболее широко представлена в разделах «Химические реакции» и «Химия элементов».

Анализ содержания программ для различных направлений обучения показал, что существует инвариантное ядро, неизменное для всех уровней обучения и включающее в себя вопросы: растворы; явления, происходящие при растворении; растворимость веществ; зависимость растворимости от природы вещества и условий; способы выражения состава растворов; теория электролитической диссоциации; сильные и слабые электролиты; ионные уравнения реакций. Вариативная часть программ определяется из целей и задач обучения. При переходе от базовой к профильной и затем к углубленной подготовке увеличивается количество часов, отведенных на изучение данной темы (4—16—28 ч), расширяется теоретический, фактический материал, изменяются требования к практическим навыкам.

Так при переходе от базового уровня к повышенному вводятся вопросы: степень электролитической диссоциации; константа электролитической диссоциации; химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации; равновесие в растворах; обменные реакции в растворах электролитов; окислительно-восстановительные реакции; реакции диспропорционирования и компропорционирования; реакции с участием органических соединений; основы электрохимии; ряд стандартных электродных потенциалов металлов; электролиз растворов и расплавов солей. Добавляются также практические работы: «Получение труднорастворимых, газообразных веществ. Получение амфотерных гидроксидов и исследование их свойств» и «Окислительно-восстановительные реакции. Знакомство с важнейшими окислителями и восстановителями».

При переходе от повышенной к углубленной подготовке в программу включаются новые теоретические блоки: «Гидролиз солей», «рН растворов», «Понятие о буферных растворах», «Образование и растворение осадков», «Произведение растворимости», «Потенциалы окислительно-восстановительных систем», «Окислительно-восстановительные процессы», «Гальванические элементы», «Аккумуляторы», «Коррозия металлов». На этом уровне проводятся практические работы «Приготовление раствора кислоты заданного состава (с определенной молярной концентрацией)», «Определение концентрации методом титрования щелочью» и «Скорость химических реакций. Изучение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, температуры, катализатора (для реакций в водных растворах)».

Как показал наш опыт работы в Лицее БГУ, при отборе и структурировании содержания курса химии, а также при организации обучения в классах различных направлений необходимо учитывать: особенности учебно-познавательной деятельности учащихся, их способности к изучению химии, характерологические качества личности [12—15]. Так, в частности, при организации учебного процесса, в том числе и в рамках темы «Вода. Растворы. Растворимость», нами используются следующие приемы:

- обращение к художественным литературным источникам. Учащиеся проводят поиск информации, касающейся определенной темы (упоминание о явлении, свойствах вещества, его применении в литературном тексте, историческая справка), и сообщают результат на уроке;

- использование расчетных задач бытового содержания. Например, в гуманитарных классах предлагается рассчитать массу уксусной эссенции и по-

варенной соли, необходимой для приготовления кулинарных растворов; в классах физико-математического профиля — рассчитать массу концентрированной серной кислоты, необходимую для приготовления электролита, используемого в аккумуляторах автомобилей;

- самостоятельное составление учащимися расчетных заданий по теме с исходными данными и соответствующим содержанием, определенными учителем. Например, задания, составленные учащимися исторических классов, состоят из двух частей — вводного исторического экскурса и непосредственно условия задачи;

- составление кроссвордов и приведение их решения;

- решение экспериментальных задач с дополнительным заданием. Так, в гуманитарных классах учащиеся не только готовят раствор с определенной массовой долей вещества, но и проводят с полученным раствором химические превращения и рассчитывают массу продукта реакции;

- использование тестовых заданий контролирующего характера с учетом профиля обучения учащихся;

- организация внеклассной работы по стимулированию интереса учащихся к химии. Так, в 2007 г. учащимися Лицея БГУ был разработан сценарий театрализованного мероприятия, в котором в игровой форме учащихся II класса СШ № 4 г. Минска ознакомили с представлениями о реакциях в растворах и условиями их протекания.

Реализация указанных приемов позволяет стимулировать интерес к предмету, повышает мотивацию к обучению и качество знаний. Так, в отзывах учеников различных направлений обучения отмечено, что «такой подход позволил мне взглянуть на химию с другой, практической, стороны», «предмет мне не кажется больше скучным и неинтересным», «мне пригодятся в повседневной жизни знания по химии»...

В заключение следует отметить, что изучение темы «Вода. Растворы. Растворимость» в средней школе позволяет реализовать как межпредметные, так и внутрипредметные связи. При этом реализация преемственности в изучении предметов естественно-научного цикла должна осуществляться с учетом индивидуальных особенностей учащихся и возможности использования внеклассной работы. На наш взгляд, для эффективного осуществления учебного процесса необходима подготовка комплексных программ обучения с учетом междисциплинарных связей и ориентация учителей на проведение интегрированных уроков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зборнік нарматыўных дакументаў Міністэрства адукацыі Рэспублікі Беларусь. 2007. № 8. С. 5.
2. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. Химия VIII—X классы. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 80 с.
3. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. Химия XI—XII классы. М. : Нац. ин-т образования, 2007. 110 с.
4. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. Биология VII—X классы. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 89 с.
5. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. Физика VII—X классы. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 46 с.
6. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. Физика XI—XII классы. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 79 с.

7. Учебная программа для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения. География XI класс. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 71 с.
8. Программы для общеобразовательных учреждений с русским языком обучения с 12-летним и 11-летним сроком обучения. География V—X класс. Минск : Нац. ин-т образования, 2003. 55 с.
9. Программы для общеобразовательных учреждений с 12-летним сроком обучения. Биология XI класс. Минск : Нац. ин-т образования, 2007. 59 с.
10. *Колевич Т. А., Матулис Вад. Э., Матулис Вит. Э.* Химия: пособие по общей и неорганической химии для учащихся лицея БГУ. Минск, 2007. 230 с.
11. Экспериментальные программы по химии для учащихся УОУ «Лицей БГУ» с 11-летним сроком обучения. Химия X—XI классы. 2003.
12. *Городишенина Е. Б.* // Natural Science Education. 2005. № 2. Р. 62—65.
13. *Городишенина Е. Б.* // Методы совершенствования фундаментального образования в школах и вузах: Материалы 9 междунар. науч.-метод. конф. Севастополь, 2006. С. 62—67.
14. *Городишенина Е. Б., Сычевская Н. А.* // Методы совершенствования фундаментального образования в школах и вузах: Материалы 12 междунар. науч.-метод. конф. Севастополь, 2007. С. 24—26.
15. *Городишенина Е. Б.* // Народная асвета. 2005. Вып. 1. С. 65—66.

УДК 372.016:54

Н. М. ГОЛУБ, А. И. БОРИЧЕВСКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ В ПРЕПОДАВАНИИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Значимое место в подготовке квалифицированных педагогических кадров и обеспечение нового качества знаний принадлежит инновационным технологиям. Сложно представить сегодня учебный процесс без применения интегральных, компьютерных, саморазвивающих технологий. Информационные технологии рассматриваются при этом как неотъемлемая часть современного образования независимо от профиля подготовки будущего специалиста. Не вызывает сомнения тот факт, что каждый студент должен приобрести знания и навыки работы в области информационных технологий и овладеть определенным типом мышления [1].

В своей работе В. В. Пасечник [2] отмечает, что при проведении учебного процесса необходимо учитывать особенности восприятия информации разными категориями студентов. Условно всех студентов можно разделить на три группы:

- визуалов, которые лучше всего усваивают информацию зрительно (натуральные объекты, изобразительная наглядность, письменный текст);
- аудиалов, которые лучше всего воспринимают информацию, передающуюся с помощью слова;
- кинестетов, усваивающих лучше всего вербальную информацию и наиболее эффективно обучающихся при двигательной и тактильной активности.

Собственно визуалы, аудиалы и кинестеты встречаются редко. Как правило, у студента доминирует определенный вид восприятия учебной инфор-

мации, но при этом нередко случаи, когда такого предпочтения не наблюдается. Таким образом, при отборе средств наглядности важно обеспечить различные виды восприятия учебного материала.

Эти аспекты необходимо учитывать и при разработке различных средств обучения. Особенно большие возможности открываются при создании электронных практикумов. Это связано с тем, что компьютер, в отличие от других средств обучения, может сочетать разнообразные функции: аудиовизуальную, манипулятивную, динамическую, аналитическую, моделирующую, оперативную, хранения информации, калькулятивную и другие.

Началом применения персональных компьютеров в области химии был 1953 г., когда с их помощью были расшифрованы данные рентгенографического исследования кристаллов (Великобритания) [3]. В настоящее время уже не вызывает сомнений необходимость использования вычислительной техники при обработке результатов эксперимента. При изучении специальных курсов, например «Химические процессы и аппараты», достаточно широко используется компьютерное моделирование, позволяющее изучать многие процессы в динамике, что в конечном счете способствует более глубокому усвоению курса. В последние годы среди задач и методов математического моделирования и планирования эксперимента стали выделять новое направление, называемое «Машинный дизайн в химии». Задачи этого направления имеют очень высокий уровень сложности и могут рассматриваться при организации занятий с магистрантами и аспирантами.

Проблема замены в базовом химическом образовании традиционного эксперимента компьютерными имитациями достаточно широко обсуждается в специальной литературе. Одним из дискутируемых предложений является отказ от проведения лабораторных занятий для студентов, не специализирующихся в области химии, и замена их компьютерным моделированием или просмотром учебных телевизионных фильмов по соответствующей тематике с последующим обсуждением [3]. В качестве преимущества данного метода называют значительное удешевление учебного процесса. Вместе с тем при таком подходе активная деятельность студентов заменяется пассивной, что ведет к значительному снижению их интереса к курсу химии [1]. В последние годы также достаточно много внимания уделяется проблеме разработки учебников и учебных пособий для дистанционного обучения [4–6].

С нашей точки зрения, использование компьютерных технологий эффективно при изучении студентами курса «Квантовая механика и квантовая химия». На сегодняшний день методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур молекулярных, кристаллических и наноразмерных сложных систем. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. В настоящее время функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики.

Нами предложен электронный практикум по предмету «Квантовая механика и квантовая химия» для студентов второго и третьего курса специальности «Химия. Дополнительная специальность: Химия. Биология» и пятого курса специальности «Биология. Дополнительная специальность: Биология. Химия». Лабораторный практикум представляет собой руководство для сту-

дентов при выполнении заданий по курсу «Квантовая механика и квантовая химия». В нем изложены принципы квантово-химических расчетов геометрических и энергетических параметров молекул, межмолекулярного взаимодействия, поверхностей потенциальной энергии и т. д. Основное внимание уделено правилам пользования программой «Nupreg. chem.», реализующей методы квантовой химии и молекулярной динамики.

Студенты биологического профиля имеют относительно слабую математическую подготовку. Поэтому введение компьютерной компоненты усиливает восприятие сложного квантово-химического материала. Лабораторные задания дополняются исследовательской компонентой, анализом результатов, полученных при расчетах. Такой подход позволяет усваивать сложный математический аппарат данного курса за счет введения наглядного изображения химических структур с учетом всех особенностей пространственного и электронного строения. Использование компьютерного моделирования и методов квантовой химии позволяет студентам анализировать расчетные результаты, предоставляемые компьютерной программой на более высоком уровне.

Например, задача расчета МО, зарядов, электронной плотности и дипольного момента для молекулы формальдегида расширенным методом Хюккеля выглядит следующим образом.

В молекуле формальдегида атом кислорода поставляет в π -систему один электрон (гетероатом 1-го рода, связь $C=O$ — двойная). Параметры Стрейтви-зера равны: $h(\delta) = 1$, $\alpha_2 = \alpha_0 + 1\beta$, $k_{C-\dot{O}} = 1,41$, $\beta_{12} = \sqrt{2}\beta$.

Секулярные уравнения в приближении Хюккеля запишутся следующим образом:

$$C_1x + C_2\sqrt{2} = 0; \quad C_1\sqrt{2} + C_2(x + 1) = 1; \quad X^2 + X - 2 = 0.$$

Расставляя в порядке возрастания все X , получим:

$$X_1 = -2; \quad X_2 = 1.$$

Подставляя полученные значения в секулярные уравнения, определяем набор коэффициентов для каждого X . Структура двух найденных МО будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,46\chi_1 + 0,885\chi_2; & \Psi_2 &= 0,885\chi_1 - 0,46\chi_2; \\ \epsilon_1 &= \alpha + 2\beta; & \epsilon_2 &= \alpha - \beta. \end{aligned}$$

Электронные плотности на атомах и заряды на каждом атоме равны:

$$\begin{aligned} P_{11} &= 2(0,46)^2 = 0,42, & q_1 &= +0,58; & P_{22} &= 2(0,885)^2 = 1,58, & q_2 &= -0,58; \\ P_{21}^{\pi} &= 2(0,46)(0,885) = 0,814. \end{aligned}$$

Согласно этому расчету свободная валентность для любого атома может быть определена:

$$F_{\mu} = \sqrt{3} - n_{\mu},$$

где n_{μ} — сумма порядков связей окружающих атом μ .

$$E^{\text{полн}} = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta.$$

Индекс свободной валентности F_μ на каждом атоме составляет

$$F_1 = F_2 = \sqrt{3} - 0,814 = 0,916.$$

Расчет дипольного момента формальдегида

$$\mu_X = \sum_v q_v X_v, \mu_Y = \sum_v q_v Y_v, \mu_Z = \sum_v q_v Z_v; \mu^2 = \mu_X^2 + \mu_Y^2 + \mu_Z^2,$$

$$Z_C = 0, R_{CO} = 1,26 \text{ \AA}; \mu_Z = \mu = -0,58e \cdot 0,16 = -0,67e\text{ \AA} \cdot 4,8 = -3,12D.$$

Аналогичный расчет может быть представлен в пакете программ «Hupr. Chem».

1. Выполнение в формате программы изображения молекулы формальдегида (рис. 1).

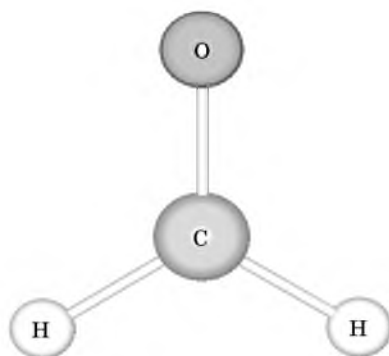


Рис. 1. Изображение молекулы формальдегида

2. Оптимизация структуры квантово-химическим методом (AM1) (рис. 2).

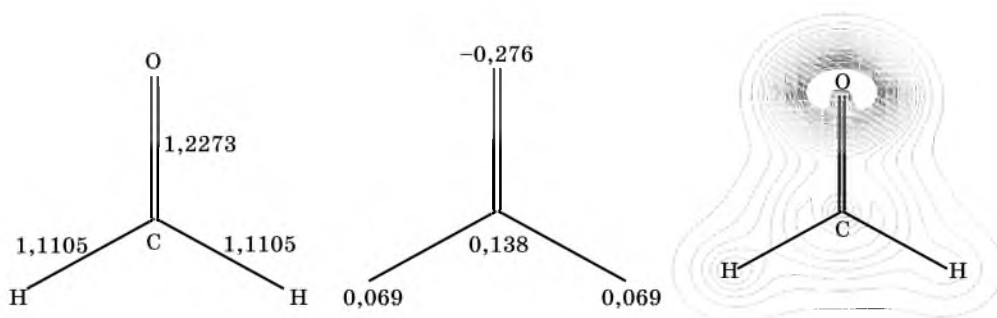


Рис. 2. Оптимизированные структуры формальдегида

3. Полученные результаты:

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = (untitled) AM1

PolakRibiere optimizer

Accelerate convergence = YES

Criterion of RMS gradient = 0,0010 kcal/(A mol) Maximum cycles = 60

UHF Calculation:

Singlet state calculation

Number of electrons = 12

Number of Alpha Electrons = 6

Number of Beta Electrons = 6

Charge on the System = 0

ENERGIES AND GRADIENT

Total Energy -10967,5088380 (kcal/mol)

Total Energy -17,477488888 (a. u.)

Binding Energy -366,1826500 (kcal/mol)

Isolated Atomic Energy -10601,3261880 (kcal/mol)

Electronic Energy -19930,9351400 (kcal/mol)

Core-Core Interaction 8963,4263019 (kcal/mol)

Heat of Formation -31,5296500 (kcal/mol)

Gradient 0,0004012 (kcal/mol/Ang)

MOLECULAR POINT GROUP C2V EIGENVALUES (eV)

Alpha Orbitals:

Symmetry:	1 A1	2 A1	1 B2	3 A1	1 B1	2 B2	2 B1	4 A1	3 B2	5 A1
Eigenvalue:	-39,06	-25,06	-17,14	-16,26	-14,54	-10,78	0,79	3,16	3,99	6,06

Beta Orbitals:

Symmetry:	1 A1	2 A1	1 B2	3 A1	1 B1	2 B2	2 B1	4 A1	3 B2	5 A1
Eigenvalue:	-39,06	-25,06	-17,13	-16,25	-14,54	-10,78	0,79	3,16	3,99	6,06

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

Alpha Orbitals:

AO	1 s C	1 P _x C	1 P _y C	1 P _z C	2 s O	2 P _x O	2 P _y O	2 P _z O	3 s H	4 s H
	0,64	0,48	0,45	0,35	0,95	0,95	0,57	0,64	0,46	0,46

Beta Orbitals:

AO	1 s C	1 P _x C	1 P _y C	1 P _z C	2 s O	2 P _x O	2 P _y O	2 P _z O	3 s H	4 s H
	0,64	0,48	0,45	0,35	0,95	0,95	0,57	0,64	0,46	0,46

NET CHARGES AND DIPOLE (DEBYES)

Atom	Z	Charge	Dipole	X	Y	Z	Total
1	6	0,138	Point-Chg,	0,000	-3,117	-0,000	3,017
2	8	-0,276	sp Hybrid	0,000	-0,100	-0,000	0,100
3	1	0,069	pd Hybrid	0,000	0,000	0,000	0,000
4	1	0,069	Sum	0,000	-3,117	-0,000	3,317

Математический расчет выглядит наглядно и позволяет, минуя стадию сложных вычислений, делать заключения о реакционной способности структуры, а при наличии изменяющегося ряда соединений о влиянии на реакционную способность функциональных групп. Расширенный анализ результатов не только обобщает теоретические навыки, полученные на лекционном курсе по данному предмету, но и по смежным дисциплинам, что позволяет ввести в процесс обучения научно-исследовательский аспект. Восприятие материала в этом случае получается не односторонним, а охватывает различные стороны подготовки преподавателя химии.

В качестве примера можно проанализировать успеваемость студентов за 4 года (таблица).

Успеваемость студентов по курсу «Квантовая механика и квантовая химия»

Год		Количество студентов		Изучаемый предмет					
		БХ, 5к.	ХБ, 3 к.	Квантовая химия		Органическая химия		Основы информатики и ВТ	
				БХ	ХБ	БХ	ХБ	БХ	ХБ
Без использования компьютерных технологий	2003/2004	26	17	3,1*	3,3*	4,2*	4,3*	3,8*	3,8*
	2004/2005	17	20	3,0*	3,3*	4,1*	4,2*	3,9*	3,7*
С использованием компьютерных технологий	2005/2006	16	17	6,1	3,4*	7,3	4,3*	7,6	4,1*
	2006/2007	21	18	7,2	4,1*	7,8	4,7*	7,7	4,6*

* Оценки по 5-балльной системе.

Анализ успеваемости слушателей курса «Квантовая механика и квантовая химия» привел к выводу, что использование электронных учебных материалов (ЭУМ) помогает студентам воспринимать изучаемое как симбиоз теоретических и практических знаний. Результаты исследования показывают, что разработка современных ЭУМ является важной составляющей в методической организации преподавания дисциплин, содержащих сложный расчетный аппарат. ЭУМ позволяют интенсифицировать восприятие, усвоение знаний и их применение будущими специалистами в профессиональной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинович З., Василевская Е., Халецкий В. // Technologiczne systemy informacyjne w inzynierii, produkcji i ksztalceniu technicznym. Lublin, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, 2001. Р. 121—127.
2. Пасечник В. В. Современные требования к разработке и отбору средств наглядности // Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. Брест, 2002. С. 116.
3. Shitozawa J. J. // Kagaku tokuyoiku. Chem. Educ. M., 1993. Vol. 41, № 1. Р. 6—8.
4. Афанасьев В. Н., Агдамов Р. И., Дмитриев С. В. и др. // Совр. высш. школа. 1991. № 4. С. 44—47.
5. Калашников П. // Высш. образование в России. 1999. № 1. С. 117—120.
6. Шабанова В. И., Гурин Н. И. // Педагогическое образование в классическом университете: проблемы и перспективы. Материалы междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2000. Ч. 2. С. 220.

УДК 372.854

Т. А. БОРОВСКИХ

ФОРМИРОВАНИЕ КОГНИТИВНЫХ СТРАТЕГИЙ У УЧАЩИХСЯ – ОСНОВА ИНДИВИДУАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ В ШКОЛЕ

О личностной ориентации в обучении в последние годы сказано немало. Кажется, что уже никого не нужно убеждать в необходимости уделять внимание личностным качествам учащихся при обучении. Но изменился ли в реальности подход учителей к планированию и проведению урока химии? Какие методы обучения химии более всего соответствуют личностной ориентации? Как учитываются индивидуальные образовательные результаты обучающихся? Целью настоящей работы является анализ современных педагогических технологий индивидуализированного обучения и выявление возможности учета и развития индивидуальных познавательных способностей учащихся при обучении химии.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ В ШКОЛЕ

Структуру учебного процесса при изучении химии в большинстве учебных заведений Москвы можно выразить схемой (рис. 1).

Существующие образовательные технологии, которые можно назвать «знаниево-ориентированными» строятся на подходах Л. С. Выготского — передача знаний, умений, навыков (ЗУН) по принципу «внешнее во внутреннее». Классики советской дидактики И. Я. Лернер и М. Н. Скаткин подчеркивали: «Главная социальная функция образования — это передача опыта, накопленного предыдущими поколениями людей» [1]. Эта функция до сих пор лежит в основе конструирования образовательного процесса, в котором «главным системообразующим элементом является содержание образования» [2]. При такой модели обучения конечные результаты проявляются именно в ЗУН, а необходимость формирования умения применять знания в данной модели не может быть учтена, так как обучение заканчивается на этапе приобретения знаний. Почему такая модель перестала устраивать общество? Смущает узкий круг источников знаний — основным источником

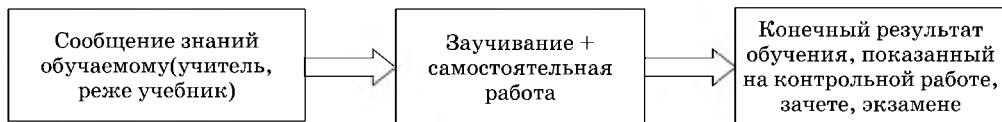


Рис. 1. Модель учебного процесса
в знаниево-ориентированной технологии обучения

знаний является учитель, реже — учебник; ученику необходимо приспосабливаться к обучающему стилю учителя. Основным видом деятельности ученика в рассматриваемой модели является заучивание, что вызывает большие трудности у обучающихся. Современная модель школьного химического образования, перегруженная информацией, с постоянно сокращающимся числом часов, отводимых на изучение предмета, не подразумевает детальной отработки формируемых знаний и умений, поэтому даже хорошо заученный материал быстро забывается. Формируемые на уроках химии знания настолько далеки от реальной практики ученика, что оказываются и вовсе неприменимыми.

Сегодня в практике школ получили распространение различные педагогические технологии, целью которых является максимальная индивидуализация обучения. Среди них модульно-рейтинговая технология обучения, технология естественного обучения, технология интегрированного обучения, индивидуальная технология обучения, технология программированного обучения, технология уровней дифференциации и пр. [3—13]. Во всех этих совершенно разных, на первый взгляд, технологиях можно выделить единую основу (рис. 2).

По нашему мнению, при внешнем значительном отличии от традиционного обучения рассмотренная модель имеет многочисленные сходства с нею: здесь также доминирует учебный стиль учителя, который и выбирает технологию, запоминание является основой для формирования знаний, процесс обучения в большинстве случаев выстраивается без учета индивидуальных познавательных предпочтений и возможностей ученика. Кроме того, полный отказ от классно-урочной системы практически невозможен. Положительными сторонами применения технологий индивидуализированного обучения становятся включение обучающихся в самостоятельную учебно-познавательную деятельность, предоставление обучающемуся права выбора темпа и объема изучения материала, выделение значительного времени для многократного повторения приемов умственной деятельности.

В соответствии с этим можно представить уточненную модель образовательного процесса (рис. 3). В центре — личность ученика его внутреннее

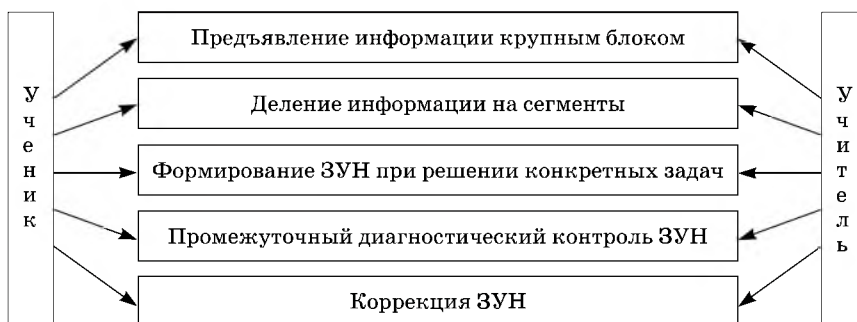


Рис. 2. Модель учебного процесса в технологиях индивидуализированного обучения. Цель — развитие личности учащегося в процессе формирования навыка познавательной деятельности

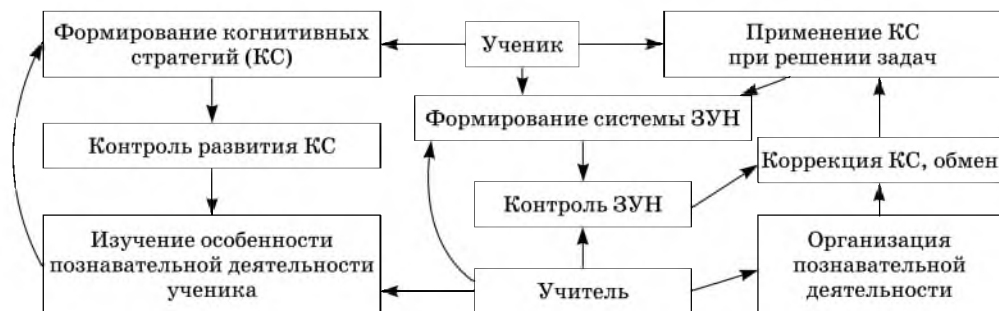


Рис. 3. Модель учебного процесса в технологиях индивидуализированного личностно ориентированного обучения. Цель — развитие личности учащегося в процессе формирования навыка познавательной деятельности

приращение и развитие. Внешнее содержание образования в этом случае воспринимается как среда для внутренних образовательных изменений.

Никакая внешне предлагаемая информация, на наш взгляд, не может стать внутренней для обучающегося, если у него нет соответствующей мотивации. Вместе с тем отсутствие необходимой информации, которая соответствовала бы реально происходящим внутренним процессам ученика, тормозит его развитие. Задача учителя состоит в создании для ученика зоны индивидуального творческого развития, в которой ученик создает образовательную продукцию, выстраивает свой образовательный путь, опираясь на индивидуальные способности и когнитивные стратегии.

РАЗВИТИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЗНАВАТЕЛЬНЫХ СТРАТЕГИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ

Ключевым понятием в индивидуализированном обучении, на наш взгляд, является именно *когнитивная (познавательная) стратегия ученика*: последовательность действий, направленных на решение познавательной задачи и позволяющих формировать личностно значимые компетенции. В соответствии с этим нами разработана методика изучения и формирования познавательных стратегий учащихся при изучении химии в школе [14—19].

В процессе исследования структуры познавательной стратегии мы опираемся на позицию Б. Г. Ананьева [20], который выделял, во-первых, целостность деятельности, во-вторых, отдельный акт действия, включающий в себя цель, мотивы ее выдвижения, способы действия. Эти два положения (уровня) позволяют рассматривать деятельность ученика как личности. Для разработки практических инструментов, помогающих организовать работу с познавательными стратегиями, нам представляется целесообразным использовать адаптированную модель ТОТЕ, предложенную Ю. Галантером и К. Прибрамом [21], которая представляет собой последовательность следующих действий: тест(1) — операция — тест(2) — выход.

Первый тест обеспечивает начало процесса — определяет цели и задает определенные критерии достижения результатов. Операции — это конкретные шаги на пути к достижению результата. Здесь важен как порядок, так и количество шагов. Второй тест обеспечивает сравнение заданного критерия с

промежуточным результатом. Выход обеспечивает завершение всех действий в получении результата. В этой схеме очень важна петля обратной связи, которая возникает между операциями и вторым тестом. В том случае, когда проведенные операции приводят к нужному результату, происходит выход. Но если нужного результата нет, то происходит возврат к операциям и их коррекция, а иногда и коррекция критериев достижения результата. Таким образом, данная модель отражает структуру деятельности, направленной на достижение положительного результата. Какие же познавательные стратегии необходимы учащимся при изучении химии?

На наш взгляд, наиболее важными здесь являются стратегии анализа познавательной задачи и целеполагания, стратегия перевода мыслительных форм в специфические химические модели (формулы и уравнения химических реакций), стратегии обобщения, классификации, сравнения и т. п.

Рассмотрим формирование умения формулировать цели у старшеклассников при изучении карбоновых кислот в курсе химии 10 класса. Узкопредметная цель изучения данного материала здесь — это формирование понятия о карбоновых кислотах на примере уксусной, муравьиной и стеариновой кислот, выявление общности свойств карбоновых и минеральных кислот, установление различия в химических и физических свойствах кислот, обусловленных их составом и строением.

Кроме узкопредметной цели, здесь необходимо также создание условий для формирования у каждого учащегося индивидуального эффективного для него способа изучения свойств веществ. Обучающимся предлагается изучить ряд высказываний, с которыми они могли бы соотнести свое мнение и сформулировать первичную познавательную цель, в соответствии с которой будет сформулировано и задание на урок. *Например:*

1. «Я считаю, что для исследования свойств карбоновых кислот необходимо иметь какую-либо карбоновую кислоту, провести несколько опытов с ее участием, выбрав вещества из имеющихся в распоряжении школьной лаборатории, после чего можно будет сделать вывод о свойствах карбоновых кислот вообще. **Предполагаемая цель** — на основе химического эксперимента выявить реакции, характерные для уксусной кислоты, и сделать вывод о свойствах карбоновых кислот. **Задание.** Проведите реакции уксусной кислоты с веществами, имеющимися в школьной лаборатории. С какими веществами реагирует уксусная кислота? Будут ли другие карбоновые кислоты проявлять такие же свойства? Существует ли сходство между поведением карбоновых кислот и минеральных? Будут ли какие-либо различия в свойствах карбоновых кислот? Чем эти различия обусловлены? Объясните причину общности и различий в свойствах. Дайте мотивированный ответ».

2. «Я считаю, что для исследования свойств карбоновых кислот необходимо иметь 2—3 кислоты, провести ряд опытов с участием этих кислот и веществ, имеющихся в распоряжении школьной лаборатории, после чего можно будет сделать вывод о свойствах карбоновых кислот вообще. **Предполагаемая цель** — на основе химического эксперимента выявить реакции, характерные для уксусной, муравьиной и стеариновой кислот, установить сходства и различия в поведении изучаемых кислот и сделать вывод о зависимости свойств карбоновых кислот от состава и строения их молекул. **Задание.** Проведите реакции уксусной, муравьиной и стеариновой кислот с веще-

ствами, имеющимися в школьной лаборатории. С какими веществами реагируют карбоновые кислоты? Существует ли сходство между поведением карбоновых кислот и минеральных? Установите различия в свойствах кислот. Объясните причину общности и различий в свойствах».

3. «Я думаю, что свойства карбоновых кислот в значительной степени похожи на свойства минеральных кислот. Для изучения карбоновых кислот нужно сначала отобрать вещества, с которыми вступают в реакцию минеральные кислоты (например, соляная кислота), и провести соответствующие реакции с какой-либо карбоновой кислотой (например, уксусной). На основании эксперимента сделать вывод о свойствах карбоновых кислот. **Предполагаемая цель** — *моделировать поведение карбоновых кислот на основе свойств уже изученных ранее минеральных кислот, установить сходства в поведении минеральных и карбоновых кислот*. **Задание:** отберите из набора реактивов те вещества, которые, по вашему мнению, вступают в реакцию с минеральными кислотами. Проведите соответствующие реакции с уксусной кислотой. Будут ли другие карбоновые кислоты проявлять такие же свойства? Существует ли сходство между поведением карбоновых кислот и минеральных? Чем обусловлены общие свойства карбоновых и минеральных кислот? Будут ли какие-либо различия в свойствах карбоновых кислот? Чем эти различия обусловлены? Объясните причину общности и различий в свойствах карбоновых кислот».

При выполнении задания учащиеся оценивают свою работу. Критериями оценки может стать анализ временных затрат на познавательную деятельность, анализ числа требуемых операций и числа заданных учителем дополнительных вопросов и пр.

В наибольшей степени задачам формирования индивидуальных познавательных стратегий, необходимых при изучении химии, отвечает технология проектной деятельности [22—24]. В процессе работы над проектом формируются такие важные для индивидуального развития стратегии как, стратегия формулирования познавательной задачи, гипотезы и вывода, стратегия планирования исследования и т. п. Особенно ценным является то, что проектная деятельность полностью отвечает индивидуальным познавательным интересам и мотивам учащихся и позволяет в значительной степени решить проблему формирования познавательного интереса и положительной мотивации к изучению химии в школе. К сожалению, данная технология применима только как дополнение к классно-урочной системе, так как не обеспечивает системности знаний учащихся.

ВЫВОДЫ

1. Только сочетание различных технологий индивидуализированного обучения и классно-урочной системы позволит добиться положительных результатов в формировании системы знаний по химии, положительной мотивации учащихся и их индивидуального развития.

2. Только те технологии становятся личностно ориентированными, которые, с одной стороны, опираются на имеющийся опыт познавательной деятельности учащихся, а, с другой стороны, ставят своей задачей формирование необходимых компетенций средствами методики обучения химии.

3. Для успешного формирования индивидуальных познавательных стратегий учащихся требуется разработка соответствующего методического инструментария.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дидактика средней школы: некоторые проблемы современной дидактики / Под ред. М. Н. Скаткина. М., 1982. 101 с.
2. Теоретические основы содержания общего и среднего образования / Под ред. В. В. Краевского, И. Я. Лернера. М., 1983. 124 с.
3. Башмаков М. И. // Школьные технологии. 2000. № 4. С. 4—11.
4. Боровских Т. А., Беспалов П. И., Трухина М. Д. и др. // Фундаментальные исследования в области гуманитарных наук. Конкурс грантов 2002: Сб. рефератов избранных работ. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2005. Кн. II. С. 23—25.
5. Боровских Т. А. // Химия. Изд. дом «Первое сентября». 2006. № 20. С. 3—11.
6. Гузеев В. В. Эффективные образовательные технологии: интегральная и ТОГИС. М. : НИИ школьных технологий, 2006. 208 с.
7. Теория и практика образовательных технологий / Под ред. В. В. Гузеева. М. : НИИ школьных технологий, 2004. 192 с.
8. Никишина И. В. Инновационные педагогические технологии и организация учебно-воспитательного и методического процессов в школе: использование интерактивных форм и методов в процессе обучения учащихся и педагогов. Волгоград : Учитель, 2007. 157 с.
9. Орехов А. В., Беспалов П. И., Боровских Т. А. // Актуальные проблемы реформирования химико-педагогического образования: Материалы 12 Всероссийского координационного совещания. Курск, 1999. Ч. 1. С. 51—56.
10. Селевко Г. К. Педагогические технологии авторских школ. М. : НИИ школьных технологий, 2005.
11. Селевко Г. К. Альтернативные педагогические технологии. М. : НИИ школьных технологий, 2005.
12. Суртаева Н. И. // Химия в школе. 2001. № 5. С. 12—17.
13. Шадриков В. Д. // Школьные технологии. 2000. № 2. С. 54—87.
14. Боровских Т. А. Обучение химии в 8 классе: Метод. пособие. М. : Изд-во АСТ, 2002. 237 с.
15. Боровских Т. А. Дидактические карточки-задания по химии: 8 класс: учеб. пособие. М. : Экзамен, 2004. 191 с.
16. Боровских Т. А., Рябушкина Н. А. // Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук: Материалы методологического семинара с международным участием, 2004. СПб. С. 44—47.
17. Боровских Т. А., Коновалова О. Ю., Чернобельская Г. М. // Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук: Материалы 52 Всероссийской конф. химиков с международным участием, 2005. СПб. С. 86.
18. Боровских Т. А. // Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук: Материалы 52 Всероссийской конф. химиков с международным участием. СПб., 2005. С. 112.
19. Боровских Т. А. Познавательные стратегии в образовательном процессе Естественных наук в школе. 2005. № 3. С. 50—54.
20. Ананьев Б. Г. Человек как предмет познания. Л., 1968. 143 с.
21. Прибрам К., Миллер Д., Галантер Ю. Планы и структура поведения. М. : Прогресс, 1964. 368 с.
22. Маркачев А. Е., Боровских Т. А. // Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук: Материалы методологического семинара с международным участием. СПб., 2004. С. 48—50.
23. Маркачев А. Е., Чернобельская Г. М., Боровских Т. А. // Современные проблемы химического образования: материалы Всероссийской науч.-практ. дистанционной конф. Иркутск, 2006. С. 7—8.
23. Маркачев А. Е., Чернобельская Г. М., Боровских Т. А. // Химия в школе. 2007. № 2. С. 34—36.

УДК 372.854

Е. Б. БОРУНОВА

ОБ ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ, УМЕНИЙ И НАВЫКОВ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ В СТРАНАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА

В настоящее время все большую интенсивность приобретают процессы интеграции как в Европе, так и во всем мире. В 2007 г. Россия присоединилась к Болонской конвенции. Таким образом, российской системе образования предстоит меняться согласно целям, требованиям и рекомендациям, обозначенным в Болонской конвенции и последующих документах Европейского Союза. Чтобы изменения были эффективными, вели к развитию и улучшению, а не к регрессу, очень важно тщательно и критически рассмотреть зарубежный опыт в области образования. Одной из актуальных проблем является организация контроля знаний, умений и навыков школьников, в том числе итогового контроля по окончании изучения дисциплины в средней школе — выпускных экзаменов.

В статье проведен анализ организации контроля знаний, умений и навыков (ЗУН) по химии у выпускников школ в странах ЕС с целью выработки предложений для совершенствования образования в России. При проведении исследования мы ориентировались на работы Джона Рейвена, Дольфа Витта, Кийса Бирса и других европейских ученых, использовали публикации *AQA*, *CITO*, *Eurydice*, *PISA*, Официального журнала Европейского Союза.

Вопреки распространенному заблуждению, выпускные экзамены в европейских школах не ограничиваются тестированием, а представляют собой комплексную поэтапную проверку ЗУН выпускников. В каждой из стран ЕС существует широкий спектр форм итогового контроля ЗУН выпускников по естественнонаучным дисциплинам, где тестирование — лишь одна из возможностей или составляющих частей итогового контрольного мероприятия. Кроме того, использование единых на территории целой страны стандартизированных тестов как основной формы выпускных экзаменов не является характерной чертой европейских школ. По данным *Eurydice*, лишь в десяти странах ЕС (Великобритания, Греция, Ирландия, Исландия, Латвия, Литва, Мальта, Нидерланды, Польша, Эстония) накоплен значительный опыт по национальному тестированию выпускников средней школы, в том числе по дисциплинам естественнонаучного цикла. В Германии, Франции и Дании стандартизированные тесты по естественнонаучным дисциплинам были введены в 2007 г., во многих других странах, например, Австрии, Португалии и Чехии, находятся в стадии разработки, обсуждения и экспериментального использования в ряде школ.

Далее мы подробнее рассмотрим экзамены по химии, сочетающие в себе широкие возможности выбора для учащихся и несколько форм проверки

ЗУН, что характерно в первую очередь для Великобритании. Большинство учащихся школ Великобритании сдают экзамены на получение Общего сертификата о среднем образовании (GCSE).

В Великобритании разработкой заданий и проведением выпускных экзаменов имеют право заниматься пять самостоятельных экзаменационных советов. Требования к программам, заданиям, проведению экзаменов и оценке стандартны, но разрабатывается пять различных комплектов заданий. Таким образом, учащиеся выбирают не только учебные предметы для выпускных экзаменов, но и организацию, которой доверяют провести оценку своих знаний. В последние годы более 51 % выпускников средней школы Великобритании отдают предпочтение экзаменам по версии AQA (Assessment and Qualification Alliance). Обратимся к содержанию экзамена GCSE по химии по версии AQA. Экзамен состоит из тестирования, письменных контрольных работ и практического исследовательского задания, которое учащийся выполняет в течение года, а на экзамене отвечает на вопросы, связанные с обобщением и интерпретацией полученных им результатов. По статистике, около 80 % английских школьников, сдающих экзамен по химии, выбирают тестирование вместо первой письменной работы. Кроме того, учащийся должен сам определить, будет ли он выполнять задания «базового уровня» или «уровня повышенной сложности».

Обычно для разработки экзаменационных заданий выбираются определенные темы, вокруг которых строится система заданий по контролю химических ЗУН на всех этапах проверки. Например, действующие в настоящее время варианты связаны с темами «Материалы из горных пород», «Нефть, земные недра и атмосфера».

Одна из проблем, которой европейские педагоги уделяют особое внимание — это формирование научной грамотности школьников. По определению *PISA*, научная грамотность — это способность использовать научные знания, выявлять вопросы и делать выводы на основе наблюдений с целью понимания и принятия решений о природе и изменениях, которым она подвергается вследствие человеческой деятельности. На международном симпозиуме «Обучение для научной грамотности» (Университет Утрехта, Нидерланды, октябрь 2000) было подчеркнуто, что реформа содержания курсов естественных наук с целью формирования научной грамотности не может быть эффективной, если неизвестно, как оценивать умения и навыки, связанные с научной грамотностью. В Нидерландах были проведены соответствующие исследования, и для контроля «химической грамотности» выделены следующие аспекты:

- умения и навыки обращения с (письменной) информацией по химическим проблемам;
- использование химических ЗУН для понимания и решения повседневных проблем.

Было указано, что необходимо разрабатывать форму и содержание контрольных заданий таким образом, чтобы проверить сформированность у экзаменуемых навыков и способностей понимать предложенную им научную информацию, выбирать полезные данные из текста, изменять форму подачи информации в зависимости от поставленной задачи, оценивать ее правиль-

ность и точность, исходя из предложенных данных принимать решения и планировать свои действия в реальных жизненных ситуациях. Кроме того, выпускники должны продемонстрировать умение определить, выразить и аргументировать собственную позицию по рассматриваемому вопросу.

С учетом вышеизложенного при разработке экзаменационных заданий в Нидерландах и других европейских странах акцент делается на прикладной характер используемой информации. Для экзаменов по химии рекомендуется проверка химических и общенаучных ЗУН «в контексте»: задания должны иметь отношение к проблемам повседневной жизни, в том числе школьной, актуальным проблемам науки и экологии, промышленным производствам. Для создания «контекста» экзаменационные вопросы и задания строятся на информации, представленной в виде отрывка статьи из газеты, рекламного объявления, инструкции по применению лекарства, мини-комикса и т. д.

Однако не все химические и общенаучные ЗУН можно проконтролировать при помощи тестов или письменных работ. Сложность вызывает прежде всего проверка практических умений и навыков выпускников. При проверке ЗУН выпускников средней школы в Великобритании тестирование и проведение письменных контрольных работ дополняет контроль практических умений и навыков, который складывается из двух компонентов — оценки, во-первых, навыков практической работы в лаборатории и, во-вторых, навыков проведения исследовательской работы. Наблюдая за работой учеников в течение всего изучения курса химии, учитель ведет записи и выставляет итоговую оценку за овладение навыками практической работы в лаборатории, при этом учитываются правильность и самостоятельность выполнения учебных заданий, работы с химическими веществами, посудой и приборами, соблюдение техники безопасности.

Чтобы получить оценку за проведение исследовательской работы, каждый старшеклассник выполняет индивидуальные практические задания, связанные с темами экзаменационных блоков. Например, в настоящее время английским учащимся могут быть рекомендованы следующие темы исследовательских работ: «Измерение выхода аммиака в производстве по процессу Хабера (с использованием компьютерного моделирования)», «Исследование зависимости скорости реакции между карбонатом кальция и соляной кислотой от концентрации реагентов или температуры», «Изучение факторов, влияющих на выделение меди при электролизе раствора сульфата меди», «Сравнение жесткости образцов воды из разных источников».

От школьника требуется составить план исследования, получить необходимые данные, в том числе с помощью эксперимента, проанализировать и оценить результаты проделанной работы, сделать выводы. После выполнения практической части исследования учащемуся предлагается письменная контрольная работа из двух частей. Первая часть содержит вопросы и задания, связанные с обобщением, уточнением и объяснением полученных учеником результатов. Во второй части работы учащемуся предлагаются данные похожего эксперимента, дается задание провести сравнение либо предсказать течение и результаты аналогичного исследования, проведенного в иных условиях. Ученик имеет право в течение изучения курса химии выполнить несколько индивидуальных практических заданий и выбрать для итогового контроля лучшую из своих работ.

В настоящее время выполнение исследовательской ученической работы является частью итогового контроля по естественнонаучным дисциплинам в школах Великобритании, Дании, Кипра, Латвии, Мальты, Румынии. В этих странах разработаны стандартизированные критерии оценки исследовательских проектов учащихся.

Экзамены по предметам естественнонаучного цикла проводят в разной форме. В большинстве стран Европейского Союза можно сдавать либо отдельные экзамены по физике, биологии и химии (за каждую из этих учебных дисциплин выставляется оценка, которая вносится в документ о среднем образовании), либо экзамен по интегрированному курсу «Естественные науки». По статистике *Project GCSE* и *Eurydice*, большинство учащихся выбирают экзамены по интегрированному курсу. Экзамен по одной учебной дисциплине, например химии, сдают школьники, ориентированные на карьеру в сфере науки или в области, требующей углубленного изучения данного предмета, к примеру фармакологии.

Проверка ЗУН по выбранному предмету может осуществляться в форме экзамена в конце 11-го года обучения в школе, либо как серия рубежных контрольных мероприятий во время изучения курса, либо в результате сочетания рубежного и итогового контроля. В Великобритании для проведения экзаменов на общий сертификат о среднем образовании ежегодно назначаются четыре даты. В большинстве случаев в назначенный день можно сдать только часть экзамена (например, пройти тестирование), что снижает стрессовую ситуацию и помогает избежать перегрузок.

В 2000 г. по инициативе экзаменационных советов в Англии начался эксперимент по проведению тестирования по дисциплинам естественнонаучного цикла при помощи компьютеров — проект «Экзамены без бумаги». По данным, полученным в ходе эксперимента, при компьютерном тестировании по химии оказалось в среднем на 10 % больше высоких оценок по сравнению с тем же тестированием в традиционной форме. Английские педагоги, а также их коллеги из Германии, Франции и Бельгии считают, что компьютерная проверка не вызывает у школьников такой стрессовой ситуации, как традиционная — с заданием в виде брошюры, бланком ответа и строгими инструкциями по оформлению работы. С 2009 г. английским школьникам будет предоставлено право выбирать форму организации тестирования по химии — традиционную или компьютерную. По данным *Eurydice*, возможность выбрать компьютерное тестирование по дисциплинам естественнонаучного цикла предоставляется выпускникам школ Нидерландов и Словении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В странах Европейского Союза имеется обширный опыт разработки и использования тестов для проведения итогового контроля ЗУН выпускников средней школы. По результатам проведенного в британских школах эксперимента можно сказать, что предпочтительнее компьютерное тестирование, так как у учащихся оно не вызывает стрессовой ситуации, не возникает ошибок, связанных с неверным оформлением ответов, учащиеся быстрее справляются с экзаменационными заданиями.

Тестирование имеет ряд преимуществ (быстрота проведения, легкость проверки, объективность), однако его целесообразно использовать в комплексе с письменными экзаменационными работами и выполнением ученического исследовательского проекта. Кроме того, при выставлении итоговой оценки следует учитывать баллы, полученные школьником за овладение практическими навыками работы в лаборатории в течение изучения всего курса химии.

Содержание контрольных заданий, используемых на выпускных экзаменах в европейских школах, в основном носит прикладной характер.

Вопросы заданий связаны с ситуациями повседневной жизни, информацией периодической печати, проблемами, знакомыми и интересными для молодых людей.

При разработке заданий используются разнообразные формы подачи информации: не только текст и формулы, но и таблицы, диаграммы, графики, мини-комиксы, другой иллюстративный материал. Это позволяет проверить знания и умения учащихся в нестандартной ситуации, дать им более объективную оценку. Работа с такими заданиями предупреждает возникновение у учеников «выученной беспомощности».

Для более глубокой и объективной оценки ЗУН учащихся, а также для того, чтобы избежать перегрузок и стрессов, итоговая проверка ЗУН по школьному курсу химии в некоторых странах ЕС, например Великобритании, проводится поэтапно, разработана гибкая система оценивания. Ученик имеет право проходить каждое из испытаний несколько раз, чтобы добиться лучшего результата. Поэтому итоговая проверка знаний носит развивающий характер.

РЕФЕРАТЫ

УДК 661.862

Семченко А. В., Гайшун В. Е., Сидский В. В. Применение золь-гель метода для синтеза магнитных наноструктур // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 9—14.

Описан золь-гель метод синтеза пленок на основе SiO_2 , легированного $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, обладающих магнитными свойствами. В качестве прекурсоров при получении пленок использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Пленки исследовали методами рентгенофазового анализа и высокоразрешающей атомно-силовой микроскопии. Изучено влияние температуры отжига на структурные и магнитные свойства синтезированных пленочных образцов.

Библиогр. 7 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 661.728.8

Шадрина В. И., Башмаков И. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Капуцкий Ф. Н. Упорядоченные сетчатые пленки на основе карбоксилированной нитроцеллюлозы // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 15—19.

Создана установка для получения полимерных сетчатых пленок, позволяющая управлять скоростью потока воздуха над жидкой полимерной пленкой, его влажностью и температурой. Сформированы высокоупорядоченные сетчатые пленки нитротрикароксилцеллюлозы с гексагональной упаковкой ячеек. Определены оптимальные условия их формирования: концентрация раствора полимера — 2 масс. %, бинарный растворитель — *изо*-амилацетат : *n*-бутанол (*n*-пентанол) при объемном соотношении 3 : 1, относительная влажность воздуха — 75 %, скорость его подачи — 2,3—3,5 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Толщина пленок составляет около 250 нм, размер ячеек — 700 нм. На основе сетчатой пленки НТКЦ получен ее металл-полимерный аналог: сетчатая полимерная пленка с включением в поверхностный слой наночастиц никеля.

Библиогр. 10 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 538.9:546.26:519.6

Кушель Д. И., Брич М. А., Красовская Л. И. Молекулярно-динамическое исследование процессов взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами углерода // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 20—26.

Методом молекулярной динамики исследованы процессы столкновения атомов углерода с однослойными углеродными нанотрубками, идентифицированы основные типы получающихся при столкновении структур и рассчитаны эффективные сечения процессов их образования. Предложена кинетическая модель роста углеродных нанотрубок в газообразной среде атомов углерода и рассчитаны кинетические константы процессов, происходящих при столкновении атомов углерода с нанотрубками.

Библиогр. 5 назв., ил. 5.

УДК 544

Пичугина Д. А., Белецкая А. В., Шестаков А. Ф., Кузьменко Н. Е. Квантовая химия нанокластеров золота // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 26—31.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к химии золота, связанный с перспективным использованием этого металла в катализе, медицине, материаловедении. Большинство свойств кластеров золота зависят от размера частицы и ее формы. В данной статье приводятся результаты квантово-химических расчетов (DFT, MP2 и CCSD) структуры кластеров Au_8 и Au_{20} . Обсуждаются возможности и ограничения каждого метода.

Библиогр. 25 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 621.373.826+546.59

Филимоненко Д. С., Кокиц А. Н., Ясинский В. М. Исследование периодически структурированных тонких пленок золота методом сканирующей зондовой микроскопии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 32—37.

Исследовано формирование наноструктур под воздействием пространственно-модулированного лазерного излучения на поверхности тонкой пленки золота, нанесенной на подложку методом магнетронного распыления. Для этой цели использовали лазерную установку с импульсным (длительность импульса порядка 10 нс) излучением второй гармоники Nd : YAG-лазера (длина волны 532 нм). В зависимости от условий воздействия (количество импульсов, плотность падающей энергии) с помощью атомно-силовой и ближнепольной оптической микроскопии выявлено три типа периодических структур, состоящих из повторяющихся полос с периодом чередования 2,5 микрона и отличающихся своей формой.

Библиогр. 16 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 544.421.4

Салычиц О. И., Орехова С. Е. Кинетика фазообразования в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 38—43.

На основе композиций системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ можно получить электроизоляционные керамические материалы, способные работать в условиях резких температурных перепадов. Одной из наиболее перспективных композиций является кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, однако его применение ограничивают низкая плотность и высокая пористость, высокая температура (1300—1400 °C) и узкий интервал спекания. Эквимолекулярное замещение оксида MgO на ZnO в составе кордиерита улучшает физико-химические и электрофизические свойства материала. Изучена кинетика фазообразования ZnAl_2O_4 в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Определены кинетические уравнения и энергии активации процессов фазообразования в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ для композиций с цинксодержащими компонентами ZnO и $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ в интервале температур изотермической выдержки 1100—1200 °C.

Библиогр. 4 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 546.41

Мусская О. Н., Кулак А. И., Лесникович Л. А., Крутько В. К., Трофимова И. В. Влияние трикальцийфосфата на свойства биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 43—50.

С использованием порошков гидроксиапатита (ГА), трикальцийфосфата (ТКФ) и геля ГА получены кальцийфосфатные материалы с кажущейся плотностью 1,1—1,4 г/см³

и статической прочностью 0,5—2,7 МПа. Установлено, что процесс растворения порошков фосфатов кальция в модельных средах (солянокислый буфер, изотонический раствор NaCl) протекает в несколько стадий. Синтезированные наноструктурные ГА и ТКФ имеют значения рПР в изотоническом растворе в 1,7 раз ниже по сравнению с растворимостью поликристаллических образцов. Это позволяет прогнозировать высокую биоактивность наноструктурных (нетермообработанных) материалов на основе ГА и ТКФ.

Библиогр. 14 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 541.145

Уласевич С. А., Скорб Е. В., Антоновская Л. И., Белясова Н. А., Свиридов Д. В. Бактерицидные свойства пленочных фотокатализаторов на основе наноструктурного диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 50—55.

С использованием набора тестовых культур исследована фотоиндуцированная бактерицидная активность тонких пленок наноструктурированного диоксида титана по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Установлено, что нанесение на поверхность диоксид-титанового фотокатализатора нанодисперсного серебра в количестве 1—2 расчетных монослоя приводит к значительному (в 6 раз и более) повышению фотоиндуцированной патофизиологической активности при отсутствии значимой темновой биоцидной активности. Показано, что высокая бактерицидная активность фотокатализаторов TiO_2/Ag обусловлена высоким выходом фотогенерированных активных форм кислорода (как гидроксильных радикалов, так и супероксид-ионов).

Библиогр. 5 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 66.097.3

Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Жукова И. Л. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 55—60.

Извлечение ценных компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), используемых при получении серной кислоты, актуально и целесообразно, поскольку является экономически выгодным и экологически безопасным. В работе представлены данные по изучению возможности выделения V_2O_5 в результате комплексной переработки ОВК. На первом этапе переработки извлекают водорастворимые соединения ванадия. Далее проводят восстановительное выщелачивание, позволяющее увеличить степень извлечения соединений ванадия. На втором этапе регенерацию V_2O_5 из растворов выщелачивания осуществляют путем гидролитического осаждения предварительно окисленных соединений V(III, IV) в пероксидные соединения V(V). Предлагаемый способ позволяет выделять до 95,3 масс. % ванадия из ОВК.

Библиогр. 3 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 535.625+535.376+535.345.61+666.113+666.247

Трусова Е. Е., Бобкова Н. М., Гурин В. С. Хромофорные комплексы в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 60—66.

Исследованы особенности оптических свойств силикатных стекол, допированных оксидами церия и титана. С использованием методов оптической спектроскопии, фотолюминесценции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса показано, что природа образующихся центров окраски может

быть связана с формированием нанофаз системы Ce—Ti—O переменного состава. Оптические характеристики стекол контролируются изменением соотношения $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ вследствие вариации стехиометрии нанофаз.

Библиогр. 22 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 541.145

Скорб Е. В., Щукин Д. Г., Свиридов Д. В. Многофункциональные покрытия на основе диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 67—72.

Предложен метод формирования тонкопленочных фотокатализаторов путем инкорпорирования нано- и микродисперсных частиц диоксида титана в золь-гель матрицу $\text{SiO}_x\text{—ZrO}_x$. Метод позволяет иммобилизовать различные катализаторы (в том числе и коммерческие, специально разработанные для целей фотоочистки воды) и получать фотокаталитически активные покрытия при низких температурах. Фотокаталитические покрытия высокоактивны в реакциях фотодеструкции модельных органических веществ в контакте с водными растворами и на воздухе, а также перспективны для очистки воздуха и создания самоочищающихся покрытий. Покрытия обладают высокой бицидной активностью по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям, характеризуются выраженными антикоррозионными свойствами, которые можно совершенствовать введением в поры ингибиторов коррозии.

Библиогр. 9 назв., ил. 3.

УДК 521+541.182

Мычко Д. И., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф., Боборико Н. Е. Структурные особенности и газочувствительные свойства систем на основе индивидуальных и смешанных оксидов индия, галлия и алюминия // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 72—77.

Изучено влияние добавок оксидов галлия и алюминия на газочувствительные свойства оксидных систем на основе In_2O_3 . Установлено, что введение галлия в структуру оксида индия позволяет повысить выходной сигнал и селективность сенсоров. По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик In_2O_3 коррелирует со структурно-химическими изменениями в оксиде индия при его легировании оксидом галлия, которые выявляются уже на стадии приготовления смешанного золя $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{—In}(\text{OH})_3$, используемого для формирования газочувствительных нанокмпозитов. Наилучшие характеристики в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ обеспечиваются при содержании оксида галлия 30 масс. % и появлении в In_2O_3 гетероструктуры, состоящей из ромбоэдрического и кубического оксида индия, фаз $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Ga},\text{In})_2\text{O}_3$.

Библиогр. 6 назв., ил. 7.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Лубинский Н. Н., Башкиров Л. А., Шевченко С. В., Петров Г. С., Сушкевич А. В. Кристаллическая структура, электропроводность, термоЭДС и ИК-спектры кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 78—86.

Получены керамические образцы твердых растворов кобальтитов-галлатов неодиима $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$). Найдено, что при $0 \leq x \leq 0,5$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической, а при $0,5 < x \leq 1,0$ с ромбически (орторомбически) искаженной структурой перовскита. Определено, что морфо-

тропная граница, разделяющая области существования твердых растворов с кубической и искаженной структурой перовскита, расположена близко к составу с $x \approx 0,55$. Получены ИК-спектры образцов в области $350\text{—}900\text{ см}^{-1}$. Электропроводность, а также термоЭДС $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ изучены на воздухе при $300\text{—}1050\text{ К}$. Рассчитаны энергии активации электропроводности и коэффициент термоЭДС.

Библиогр. 12 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 541.128.13

Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Синтез и исследование фазовых превращений композита $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ при термообработке // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 86—92.

Композиты на основе оксидов титана и кремния получали методами гомогенного осаждения, а также ориентированного наращивания в виде порошков, имеющих морфологию «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 ». Независимо от природы исходных компонентов удельная поверхность композита возрастает с увеличением доли кремнеземсодержащего компонента и уменьшается при термической обработке. Повысить термическую стабильность структурно-адсорбционных характеристик можно путем гидротермальной обработки образцов и увеличением в композите доли кремнезем-содержащего компонента. Гидротермальная обработка композита способствует разделению фаз и кристаллизации титансодержащего компонента при температурах на $150\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$ ниже по сравнению с температурами прокаливания на воздухе, при этом сохраняются размеры кристаллитов TiO_2 на уровне единиц нанометров.

Библиогр. 7 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 544.723+546.723'722-31

Горичев И. Г., Забенькина Е. О., Изотов А. Д. Закономерности адсорбции оксиэтилендифосфоновой кислоты на магнетите // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 92—100.

С целью выбора оптимальных условий удаления окалина с углеродистой стали исследованы процессы адсорбции и кинетики растворения магнетитовой фракции в кислых средах ($\text{pH } 1\text{—}6$). Из анализа данных следует, что зависимость адсорбции от концентрации и pH раствора может быть описана изотермами кислотно-основной модели. Суть модели состоит в том, что на положительно заряженной поверхности магнетита ($\text{pH}_{\text{тнз}} 6,7$) адсорбируются отрицательно заряженные ионы оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Для объяснения адсорбционных данных рассчитывали зависимость доли комплексов железа(II, III) с ОЭДФ при различных значениях pH . При адсорбции ОЭДФ происходит образование поверхностных комплексов железа состава FeHY^{-1} и FeY^{-2} .

Библиогр. 14 назв., ил. 6, табл. 3.

УДК 621.762:621.318

Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я., Лубинский Н. Н., Слонская С. В. Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 100—106.

Изучены удельная намагниченность, температура Кюри, электропроводность ферритов со структурой магнетоплюмбита $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$,

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Установлено, что образцы ферритов стронций-кальциевой системы с $x = 0; 0,1$ содержат примесь $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а ферриты с $0,3 \leq x \leq 0,5$ содержат в небольшом количестве CoFe_2O_4 ; их намагниченность при 77 К равна намагниченности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при таких же значениях x , а температура Кюри на 8—10 К больше. Установлено, что энергия активации электропроводности в парамагнитном состоянии больше, чем в ферромагнитном, в случае всех исследованных ферритов.

Библиогр. 6 назв., 4 ил., 3 табл.

УДК 537.31.2+54.31+666.654

Клындюк А. И., Чижова Е. А., Красуцкая Н. С., Сазанович Н. В. Термоэлектрические свойства слоистых оксидов семейств бронзы и перовскита // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 106—112.

Рассмотрены термоэлектрические свойства натрий-кобальтоксидных бронз и слоистых перовскитов, представлены результаты исследования структуры, термической стабильности и электрофизических свойств слоистых перовскитов $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} — \text{Nd, Sm, Gd}$; $\text{Me}', \text{Me}'' — \text{Fe, Co, Cu}$). Определены значения энергии активации процессов электропереноса и фактора мощности изученных оксидов. Найдено, что значения фактора мощности перовскитов зависят от природы входящих в их состав редкоземельных элементов и 3d-металлов и максимальны для $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$. Показано, что слоистые перовскиты можно рассматривать как основу для разработки новых эффективных термоэлектриков.

Библиогр. 28 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 546.28:539.211

Усенко А. Е., Юхневич А. В. Формирование микро- и нанорельефа поверхности (001) монокристаллического кремния при травлении водными растворами КОН // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 113—118.

Изучены особенности микро- и нанорельефа поверхности (001) монокристаллов кремния, самоформирующегося вблизи вершины прямого выпуклого угла и линейного края химической маски ($\langle 110 \rangle$ - и $\langle 100 \rangle$ -типа) при травлении водными растворами КОН (8—16 моль/дм³) в диапазоне температур 60—80 °С. Установлено, что микроплоскости, самоформирующиеся вблизи вершины выпуклого угла маски, не являются идеальными низкоиндексными микрогранями кристалла. Получены зависимости кристаллографической ориентации таких плоскостей от условий эксперимента. Определены нормальные скорости травления этих плоскостей в изученных экспериментальных условиях и показано, что они превышают нормальную скорость травления базовой поверхности не более чем в два раза.

Библиогр. 9 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и строение новых комплексных соединений палладия(II) с N-замещенными тетразолами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 119—125.

Впервые изучено взаимодействие хлорида палладия(II) с рядом N-моно- и C,N-ди-замещенных тетразолов, а также 2,5-дизамещенных биядерных тетразолов. Показа-

но, что 1-метил-, 1-фенил-, 2-метил- и 2-трет-бутил-5-аминотетразолы, а также 1-(2-гидроксиэтил)тетразол и 1,5-диаминотетразол взаимодействуют с хлоридом палладия(II) в водных средах при pH 1—2 с образованием кристаллических комплексов состава PdL_2Cl_2 с высоким выходом. В аналогичных условиях бис(2-метилтетразол-5-ил)амин реагирует с образованием комплекса $\text{Pd}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2$, в то время как 1,3-бис(2-метилтетразол-5-ил)триазен и 1,3-бис(2-трет-бутилтетразол-5-ил)триазен депротонируются с образованием комплексов состава PdLCl . Состав и строение полученных комплексных соединений охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура комплекса *транс*- $\text{Pd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ (L^1 —5-амино-1-метилтетразол) установлена методом РСА.

Библиогр. 17 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 630.432

Богданова В. В., Кобец О. И. Модифицирование металлофосфатных водных дисперсий для повышения эффективности при тушении торфа // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 125—132.

Золь-гель методом получены модифицированные дисперсии аммонийных металлофосфатов, обладающие огнетушащими свойствами по отношению к тлеющим материалам. Исследовано влияние природы и соотношения модифицирующих агентов (оксиды щелочноземельных металлов, карбамид, щелочной нейтрализующий агент на основе природного сырья) на теплоизолирующие, термические свойства и выход азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу в интервале температур 200—500 °С. Проведены сопоставительные исследования огнетушащей эффективности дисперсий базового и модифицированного составов. Показано, что усиление огнетушащего действия модифицированной металлофосфатной дисперсии обусловлено ее воздействием на ингибирование процессов горения как в газовой, так и в конденсированной фазе.

Библиогр. 16 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 546.56+546.74+546.73+546.81:631.41

Хаданович А. В., Свириденко В. Г., Дроздова Н. И., Пролесковский Ю. А. Аналитическое определение коэффициентов селективности поглощения тяжелых металлов и кальция почвами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 133—136.

Изучены закономерности сорбции ионов меди и цинка почвенным поглощающим комплексом с различным напочвенным покровом. Полярографическое определение содержания исследуемых катионов проведено на хлоридно-аммиачном фоне при различных значениях pH: медь — при pH 3; цинк — при pH 5,2. Получены четкие пики полярограмм с потенциалами: медь — (–0,25) В; цинк — (–1,1) В относительно донной ртути. Рассчитаны коэффициенты селективности для обменных реакций с поглощенным кальцием. Экспериментально установлено, что катионы цинка и меди предпочтительнее сорбируются почвами в области низких концентраций по сравнению с ионами кальция. С увеличением загрязненности почв по мере заполнения сорбционных центров, специфически сорбирующих исследуемые ионы, наблюдается ослабление их связей с твердыми фазами почв и усиление конкуренции за ионообменные сорбционные центры со стороны катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Библиогр. 5 назв., 2 табл.

УДК 544.723:546.562

Дудкина Е. Н., Ашмянская Е. И., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. Осушающая способность сульфата меди(II) и термическая устойчивость его моногидрата // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 137—142.

С использованием представлений химической термодинамики и химического равновесия проанализирована осушающая способность безводного сульфата меди по отношению к этанолу. Предложены условия использования CuSO_4 для получения сухого этанола с содержанием воды около 0,2 об. %. Показано, что наблюдаются значительные расхождения между результатами термодинамических расчетов и реальными результатами осушки спирта, не связанные с погрешностями исходных термодинамических данных. Установлено, что удельная поверхность сульфата меди после осушки спирта значительно возрастает, что обусловлено образованием высокодисперсной фазы в процессах гидратации безводных солей. Показана важная роль малой скорости установления равновесия в изучаемой системе этанол — CuSO_4 , что иллюстрируется расчетами с использованием уравнения Ерофеева-Авраами.

Библиогр. 15 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 541.49+547(564.4+565.2)

Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Гресь А. Т., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Желдакова Р. А., Шадыро О. И. Биоактивные комплексы Co(II) , Ni(II) и Zn(II) с производными серосодержащих дифенолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 142—148.

Биоактивные комплексы серосодержащих производных дифенолов с ионами Co(II) , Ni(II) и Zn(II) синтезированы и изучены различными физико-химическими методами (рентгенофазового анализа, ИК и оптической спектроскопии, термогравиметрии и кондуктометрии), а также проведен их фармакологический скрининг. Определен элементный состав, молекулярные формулы металлокомплексов и характеристики их координационных узлов (MO_4 и MO_2S_2). По результатам фармакологического скрининга металлокомплексы могут оцениваться как потенциальные химиотерапевтические агенты с широким спектром действия.

Библиогр. 12 назв., табл. 4.

УДК 541.49

Гресь А. Т., Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Азарко И. И., Желдакова Р. А., Шадыро О. И. Комплексообразование Mn(II) и Fe(II) с производными аминифенолов и серосодержащих дифенолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 149—155.

Методом потенциометрического титрования изучено комплексообразование ионов Mn(II) и Fe(II) с серосодержащими производными дифенолов и аминифенолов в водно-этанольном растворе; рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов. Определены элементный состав и физико-химические характеристики металлокомплексов, а также состав и геометрия их координационных узлов. Проведен фармакологический скрининг и установлена высокая антифунгальная активность синтезированных комплексов Fe(II) и Mn(II) .

Библиогр. 12 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 541.49+547.796.1

Мосалкова А. П., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 156—162.

Разработана методика синтеза монометаллических координационных соединений меди(II) с производными тетразола из нульвалентной меди. Проведение синтеза в одну стадию с формированием координационной сферы металла в момент образования комплекса обеспечило возможность получения гетеробиметаллических комплексов замещенных тетразолов, не образующихся в условиях традиционного синтеза. Впервые синтезированы и охарактеризованы поликристаллические биметаллические комплексные соединения $\text{CuPb}[1-(2\text{-гидроксиэтил})\text{тетразол}]\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$ и $\text{CuCo}[5-(2\text{-диметиламиноэтил})\text{тетразол}]_2\text{Cl}_3$.

Библиогр. 15 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 541.49+547.796.1

Мосалкова А. П., Богатилов А. Н., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. Синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-аминотетразолами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162—168.

Разработаны методики синтеза и выделения в твердую фазу комплексных соединений Cu(II) , Co(II) и Ni(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-аминотетразолами. В случае CuBr_2 и 1-метил-5-аминотетразола установлено необычное в ряду N-замещенных тетразолов влияние соотношения исходных реагентов на состав образующихся комплексов. Состав, строение и свойства выделенных комплексов изучены методами элементного анализа, комплексного термического анализа, ИК-спектроскопии (средняя и длинноволновая области) и рентгеновской порошковой дифрактометрии. Установлено, что дизамещенные тетразолы могут выступать как монодентатные и бидентатно-мостиковые лиганды.

Библиогр. 15 назв., ил. 3, табл. 2.

УДК 541.49+547.796.1+541.139

Богатилов А. Н., Гапоник П. Н., Лавренова Л. Г. Молекулярные ферромагнетики на основе координационных соединений Cu(II) , Ni(II) , Co(II) с 1-монозамещенными тетразолами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 169—175.

Обобщены полученные авторами данные магнетохимических исследований 12-ти комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с 1-замещенными тетразолами при 300 К, а также в интервале температур 300—78 К и 300 4,2 К. Выявлен ряд магнитоупорядочивающихся соединений, среди которых найдена новая группа низкотемпературных молекулярных ферромагнетиков — комплексов 1-монозамещенных тетразолов с хлоридом (бромидом) меди (II), характерной особенностью которых является их слоисто-полимерное строение.

Библиогр. 20 назв., ил. 3, табл. 3.

УДК 548.736

Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Дегтярик М. М., Ефимов В. В. Изучение структуры комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом методом нейтронной дифракции // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 175—181.

Методом порошковой нейтронографии изучена структура комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом состава CuCl_2L_2 при температурах 2 К (ниже температуры Кюри) и 290 К. Установлены структурные различия комплекса при этих температурах. Показано, что они обусловлены пространственным разупорядочением этильной группы молекулы лиганда при комнатной температуре.

Библиогр. 8 назв., ил. 3, табл. 3.

УДК 543.544-414.6+544.723.23

Кекало Е. А., Михайловский С. В., Трифонов С. А., Жавнерко Г. К., Малыгин А. А., Агабеков В. Е. Мультислои Fe_3O_4 /полиэлектролит на пористых матрицах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 181—187.

Методом послойного осаждения были сформированы магнетитсодержащие структуры на планарной (стекло, кремний) и пористой (лигноцеллюлозные волокна, микрокристаллическая целлюлоза, Al_2O_3) поверхностях. Для формирования положительно и отрицательно заряженных слоев использовали поликатионы (полидиаллилдиметил аммоний хлорид или полиэтиленимин) и водную магнитную жидкость соответственно. Таким методом удалось создать материалы, содержащие до 10 % магнетита. Было показано, что магнитные свойства возрастают с увеличением количества магнитного материала. Установлено, что созданные материалы имеют более высокую (до 14 раз) сорбционную емкость по ионам тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+}) по сравнению с исходными матрицами.

Библиогр. 16 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.183.12

Мечковский С. А., Гайшун В. Е., Радкевич Т. И., Санкевич Н. А., Трифонова А. Н. Эффекты надмолекулярных структурных образований в ионообменных и хроматографических процессах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 187—193.

Изучено влияние соотношения компонентов водно-ацетоновых смесей и природы противоиона на состав растворителя, поглощаемого сульфокатионитом КУ — 2*8. Установлена высокая степень асимметрии межфазного распределения компонентов растворителя, что коррелирует со структурными особенностями смеси вода — ацетон. Состав поглощенного растворителя отвечает минимуму теплот смешения компонентов и соответствует разупорядоченной структуре бинарного растворителя. Степень асимметрии состава растворителя контактирующих фаз снижается с ростом радиуса противоиона. От соотношения компонентов растворителя в большей мере зависят накопительная способность ионита по отношению к ионам металла и угловые коэффициенты градуировочных графиков накопительно-индикаторных систем.

Библиогр. 13 назв., ил. 5.

УДК 544.6

Барбин Н. М. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на платиновом электроде в расплавленной щелочи // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 193—199.

Изучены электрохимические процессы на платиновом электроде в расплаве состава, мол. %: NaOH — 48, KOH — 48, Na₂CO₃ — 2, K₂CO₃ — 2 при температуре 523 К в атмосфере гелия. Показано, что окислительно-восстановительные процессы на платиновом электроде определяются двумя процессами на заряженной поверхности раздела — электростатической адсорбцией и хемосорбцией кислорода. Потенциал нулевого заряда платины находится примерно посередине интервала напряжения разложения щелочи при потенциале 1,15 В относительно Na/Na⁺ электрода сравнения. Вблизи этого значения потенциала хемосорбция отсутствует. Смещение потенциала от этой точки более чем на 0,25 В в анодную сторону приводит к хемосорбции кислорода. В процессе хемосорбции может происходить перезарядка электродной поверхности с положительной на отрицательную за счет хемосорбированного слоя кислорода. Дальнейший рост потенциала вновь перезаряжает поверхность, что приводит к интенсивному газовыделению, которому до этого препятствовал отрицательный заряд хемосорбированного слоя.

Библиогр. 13 назв., 2 ил.

УДК 621.30

Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. Получение PbO₂—SnO₂-анодов и их применение для электрохимического синтеза озона // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 199—204.

Создание анодных материалов с высокими электрокаталитическими и коррозионными свойствами является актуальной задачей. Допирование PbO₂ эффективно для изменения его свойств. Изучены допированные анодные материалы на основе PbO₂ и SnO₂ применительно к процессам электрохимического синтеза озона. Оценены кинетические характеристики допированных электродных материалов. Показано, что аноды на основе диоксидов олова и свинца имеют высокую каталитическую активность и значительную коррозионную стойкость в процессах электрохимического синтеза озона.

Библиогр. 5 назв., ил. 4.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

Кобец А. В., Воробьева Т. Н., Шумский Д. В. Состав, структура и свойства наноструктурированных пленок на основе соединений Sn(II), полученных из органо-водных золей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 204—214.

Синтезированы стабильные органо-водные золи кислородсодержащих соединений Sn(II) на основе изо-пропанола и его смесей с ацетоном. Из золей методом полива получены пленки, способные восстанавливать Pd²⁺ с формированием наночастиц, каталитически активных в реакциях восстановления никеля из растворов. Пленки соединений Sn(II), осажденные из органо-водных золей, отличаются от пленок, сформированных из водных растворов SnCl₂, наличием в своем составе прочно удерживаемых молекул растворителя, повышенной стабильностью к окислению кислородом воздуха при хранении и увеличением адгезии к подложке, обеспечивают осаждение никелевых покрытий толщиной до нескольких микрон даже на подложках с гладкой поверхностью (например, стекло) и способны к фотостимулированному ускорению окисления Sn(II), что перспективно для получения токопроводящих рисунков из никеля.

Библиогр. 18 назв., ил. 5, табл. 2.

УДК 372.016:54

Боричевский А. И., Голуб Н. М. Анализ реакций гидролиза диоксоциклоалканов методами квантовой химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 214—221.

Реализована попытка описания квантово-химическими методами гидролиза 1,3-диоксоциклоалканов и их производных в различных средах. Установлено, что в кислотно-катализируемом гидролизе наиболее вероятным является протекание реакции через образование оксониевых ионов, хотя в некоторых случаях возможно формирование алкоксикарбениевых катионов или димерных катионов; в случае гидролиза в щелочной среде наиболее вероятной является реакция с образованием гиперкоординированного атома углерода с последующим появлением продуктов щелочного гидролиза. Корректное воспроизведение экспериментальных данных осуществляется в стандартной параметризации приближения МПДП (NDDO) и вычисления ССП в валентно-расщепленных базисах.

Библиогр. 16 назв, ил. 8, табл. 2.

УДК 621.35

Байрачная Т. Н., Ведь М. В., Сахненко Н. Д. Электроосаждение функциональных покрытий сплавами кобальт—вольфрам и никель—вольфрам // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 222—228.

Изучено влияние концентраций компонентов электролита, а также кислотности среды на состав осаждаемого покрытия при электрокристаллизации функциональных сплавов вольфрама с кобальтом или никелем. На основании анализа полученных зависимостей установлено, что варьированием соотношений концентраций солей сплавообразующих компонентов $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+})$ или $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Ni}^{2+})$, лиганда к комплексообразователю $c(\text{Cit})/c(\text{Co}^{2+})$ или $c(\text{Cit})/c(\text{Ni}^{2+})$ и pH среды можно управлять составом данных покрытий.

Библиогр. 18 назв., ил. 6. табл. 2.

УДК 37.016:54

Чернобельская Г. М. Современные проблемы методики обучения химии в условиях модернизации образования в России // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 231—236.

Раскрыты вопросы, связанные с проблемами интеграции, дифференциации и индивидуализации обучения химии, методики использования в обучении химии компьютерной техники, реализации компетентного подхода в обучении химическим дисциплинам и измерения компетенций, организации Единого государственного экзамена по химии в России.

Библиогр. 8 назв.

УДК 378.1

Малайшонок И. Е., Курило И. И. О применении инновационных технологий в процессе обучения студентов I курса химико-технологических специальностей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 237—239.

Усиление роли самостоятельной работы студентов является неотъемлемой частью инновационного образовательного процесса и требует перераспределения учебной нагрузки в сторону увеличения числа часов, отводимых на эту работу. Успешная

реализация этой задачи при работе со студентами I курса затруднена из-за недостаточного уровня их подготовки по химии и отсутствия навыков самостоятельной работы. На кафедре общей и неорганической химии БГТУ организована индивидуализированная самостоятельная работа студентов, для чего разработана система многоуровневого контроля знаний, которая позволяет поддерживать состояние активного участия в процессе самообразования всех студентов. Оценка результатов обучения осуществляется проведением коллоквиумов и контрольных работ с фиксированным минимальным баллом по отдельным темам программы. В результате к окончанию первого курса даже слабо подготовленные студенты приобретают навыки самостоятельной работы и уровень знаний, необходимый для обучения на старших курсах.

Библиогр. 5 назв.

УДК 13.00.02

Кудырко Т. Г., Мальевская Е. В. Проблемы и перспективы использования информационных технологий в химическом образовании // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 239—246.

Проанализированы методические проблемы использования информационных технологий в химическом образовании, связанные с недостаточной оснащенностью учебных заведений, с отсутствием методической поддержки разрабатываемых компьютерных программ, с невозможностью замены общения с эрудированным, энциклопедически образованным педагогом. Приведены примеры многоуровневого тестирования и плана организации учебного процесса по курсу «Аналитическая химия» с использованием традиционных и информационных технологий обучения.

Библиогр. 4 назв., табл. 1.

УДК 378.4(474.5-25)

Салицкайте-Буникене Л., Тауткус С. Организация подготовки специалистов в области современных технологий на химическом факультете Вильнюсского университета // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 246—251.

В статье рассматривается организация подготовки студентов по специальностям «Химия консервации и реставрации» и «Химия нановеществ» на химическом факультете Вильнюсского университета. Обе программы разработаны в последние годы и призваны решить проблему нехватки данных специалистов на рынке труда. Подготовка специалистов-реставраторов осуществляется совместно с Центром реставрации Художественного музея Литвы, где студенты получают возможность заниматься в специальных лабораториях и мастерских. Для подготовки специалистов в области нанотехнологий на химическом факультете Вильнюсского университета создается Центр нанотехнологий и исследования материалов «NanoTechnas». В статье приведена структура программ подготовки студентов «Химия консервации и реставрации» и «Химия нановеществ», а также проанализировано их соответствие требованиям нормативных документов.

Библиогр. 9 назв., табл. 3.

УДК 378.1

Хвалюк В. Н., Сергеева О. В. Проблема выживаемости знаний в контексте идеи преемственности в химическом образовании // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 251—258.

Осуществление принципа преемственности в образовании, в частности в химическом, предполагает, что знания, умения и навыки, полученные учащимися на на-

чальных стадиях обучения, на последующих стадиях становятся основой для восприятия новой информации, вступают с ней в сложное взаимодействие, в результате чего формируются новые знания (компетенции) более высокого уровня. При этом неизбежно возникает проблема так называемой «выживаемости знаний», связанная с неотъемлемой способностью человеческого мозга забывать полученные сведения, особенно под напором возрастающего потока новой информации. В работе проведен анализ некоторых аспектов этой проблемы на примере результатов контроля уровня «остаточных знаний» у студентов химического факультета по основным химическим дисциплинам (неорганической, органической, аналитической и квантовой химии).

Библиогр. 2 назв., ил. 4.

УДК 378.180.6

Шалашова М. М. Проблема измерения компетентности выпускников педагогических вузов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 258—263.

В статье рассмотрены методы измерения компетентности выпускников педагогических вузов, предлагаемые автором статьи, основанные на анализе имеющейся информации и опыта работы в Арзамасском государственном педагогическом институте. В качестве средств оценивания компетентности предлагается использовать квалификационные тесты, системы заданий в тестовой форме, позволяющие определить степень подготовленности выпускников в той или иной области знаний.

Библиогр. 4 назв., табл. 1.

УДК 544.18:371.67

Матулис Виталий Э., Матулис Вадим Э., Ивашкевич О. А. Прикладная квантовая химия для студентов вузов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 263—269.

На химическом факультете БГУ читается специальный курс «Прикладная квантовая химия». В 2007 г. его авторами выпущено учебное пособие «Прикладная квантовая химия» для студентов химических и физических специальностей учреждений, обеспечивающих высшее образование. Основная цель пособия заключается в предоставлении обучающимся возможностей разработанных к настоящему времени методов и программных пакетов. В пособии имеется множество примеров расчетов для программы Gaussian, изучение которых позволяет научиться проводить различные расчеты. В ряде задач, рассматриваемых в практических заданиях, использованы данные, полученные авторами пособия при выполнении квантовохимических исследований производных тетразола и кластеров ряда переходных металлов.

Библиогр. 3 назв., ил. 5.

УДК 371+378.09

Мычко Д. И., Цобкало Ж. А., Трус Н. И. Теоретическая модель развития исследовательской культуры учащихся в системе средняя школа — вуз // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 269—275.

Разработанная авторами теоретическая модель развития исследовательской культуры учащихся состоит из целевого, коммуникативного, организационного, содержательного и результативного блоков. В статье рассмотрены содержание и функции этих блоков, педагогические условия и стадии реализации модели в учебно-вос-

питательном процессе старшей ступени школы и в вузе. Приведены экспериментальные данные, характеризующие эффективность предложенной модели.

Библиогр. 9 назв., табл. 2.

УДК 378.016

Халецкий В. А. **Химическое образование для студентов инженерных специальностей: организация и анализ результатов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 275—282.

В статье рассматривается организация химического образования для студентов инженерных специальностей на примере Брестского государственного технического университета. Проведенный педагогический эксперимент, результаты которого анализируются в статье, показывает, что изменение содержания лекционного курса химии и лабораторного практикума в сторону профилирования и прикладной направленности, а также разработка соответствующего методического обеспечения, позволяют увеличить мотивацию студентов к изучению химии, делают учебный материал более понятным и доступным.

Библиогр. 9 назв., табл. 4.

УДК 37.016:54

Круль Л. П., Якимцова Л. Б. **Развитие обучающе-исследовательского принципа на кафедре высокомолекулярных соединений БГУ** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 282—287.

Рассмотрены особенности применения обучающе-исследовательского принципа подготовки специалистов на кафедре высокомолекулярных соединений. Тематика научно-исследовательских работ, выполняемых по заданиям государственных научных программ, позволяет сгруппировать их в блоки, совпадающие с основными разделами общих курсов «Высокомолекулярные соединения» и «Биохимия», а также специальных курсов, и создать студенческие научно-исследовательские группы для участия в их выполнении. При этом содержание лабораторных работ, выполняемых студентами, соответствует тематике научно-исследовательских работ кафедры. Студенческие научно-исследовательские группы включают студентов разных курсов, магистрантов и аспирантов. Используемый подход, позволяя внедрить элементы группового выполнения лабораторных работ, способствует повышению уровня квалификации и совершенствованию личностных качеств студентов (ответственность за порученное дело, умение работать в коллективе и т. п.).

Библиогр. 3 назв.

УДК 542.943(072)

Свириденко В. Г., Пролесковский Ю. А., Дроздова Н. И., Корытко О. В., Хаданович А. В. **Преимственность при изучении блока «Окислительно-восстановительные процессы» в системе химического образования** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 287—290.

Изучение блока «Окислительно-восстановительные процессы» должно быть ориентировано на химический аспект взаимодействия человека и природы. Электрохимические процессы составляют основу многих метаболических реакций в организме, поэтому для студентов-биологов знания по данному блоку играют важную роль для формирования навыков системного мышления. Такой подход к изучению рассматриваемого блока

осуществляется как с учетом логики и структуры преподаваемых химических дисциплин, так и их взаимосвязи с дисциплинами биологического профиля. Преподавание осуществляется на двух уровнях: изучение фундаментальных учебных дисциплин и обучение студентов-биологов в рамках специализации «Биохимия». Предложенная структура подготовки усиливает самостоятельное и творческое начало, расширяет функции и поле будущей педагогической деятельности учителя-биолога.

Библиогр. 6 назв.

УДК 378.147

Каратаева Т. П. Из опыта активизации познавательной деятельности студентов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 291—295.

Показано, что существуют следующие пути активизации познавательной деятельности студентов: а) предоставление студентам в рамках учебно-методического комплекса по предмету специальных документов, содержащих цели и задачи, которые необходимо выполнить при изучении конкретных частей (модулей) курса; б) выделение части времени на лекциях для оценки уровня понимания студентами изучаемого материала и реализации быстрой обратной связи со студентами в режиме реального времени; в) обеспечение студентов методическими средствами обучения, позволяющими им реализовать самоконтроль уровня владения изучаемым материалом.

Библиогр. 5 назв., табл. 1.

УДК 54:004.738

Ламанаускас В., Вилконис Р. Педагогическая значимость и возможности использования обучающе-образовательной платформы дополненной реальности при обучении химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 296—301.

Авторы представляют новую платформу обучения, основанную на технологии расширенной реальности (Augmented Reality Technology). Данная платформа изучения позволяет расширить реальную среду изучения, помещая в нее виртуальные объекты, которые вместе с реальными объектами, например традиционными учебными пособиями, создают единую смешанную среду обучения. Ученик получает возможность не только наблюдать реальные и виртуальные объекты в реальном пространстве, но и манипулировать ими. Технология дополненной реальности самая «молодая», а в области образования делаются только первые шаги. Один из таких шагов — международный проект «Augmented Reality in School Environments» (ARiSE) (<http://www.arise-project.org>), основной целью которого является разработка учебной платформы, основанной на технологии дополненной реальности, и проверка возможности эффективного применения ее в образовательном процессе в начальной и средней школе. Результаты педагогического тестирования показывают, что данная платформа имеет положительный обучающий эффект и может быть использована как современное средство в процессе обучения химии.

Библиогр. 14 назв., ил. 3.

УДК 372.854

Окольников Ф. Б. Интегративный химический эксперимент в средней школе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 301—307.

Репродуктивный характер многих опытов, включенных в программу по химии для восьмого класса, препятствует развитию интереса учащихся к самостоятельной экспериментальной деятельности. Эксперимент является важным средством и мето-

дом обучения химии, но учащиеся начинают знакомиться с экспериментом до начала изучения химии на уроках биологии в шестом классе. Сравнение проводимых учащимися экспериментов на уроках химии и биологии выявило объективные возможности для формирования и последующего целенаправленного развития интегративных экспериментальных умений учащихся в процессе изучения обоих предметов. Для этого авторами разработаны практические занятия для учащихся шестых, седьмых и восьмых классов, дополняющие программные эксперименты и опирающиеся на учебное содержание по предмету. Химический эксперимент на интегративной основе способствует развитию системного мышления учащихся.

Библиогр. 3 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 004.946+372.857

Жикина И., Портянская И. Использование возможностей инфо-коммуникационных технологий в методике преподавания химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 307—312.

В настоящее время мотивация учащихся к изучению химии резко снижается. Вероятно, это можно объяснить не только сложностью самого предмета, но и изменениями в социальной и промышленной сферах государства. В данных условиях перед учителем стоит достаточно сложная проблема мотивации учащихся к изучению химии. По мнению авторов, достаточную базу химических знаний учителю помогают заложить новые педагогические технологии, в частности интеграция химии и инфотехнологии, что порождает широкий спектр возможностей. Результаты диагностического анкетирования учащихся гимназии дали возможность проследить динамику изменения мотивации, успеваемости и приоритета будущей профессии. Разработанная методика апробирована не только в рамках одной гимназии, но и неоднократно предлагалась на городских и республиканских конференциях и курсах учителей естественнонаучных предметов, где получила высокую оценку коллег и департамента образования Эстонии.

Библиогр. 4 назв., ил. 2.

УДК 372.854

Корнилаев С. В. Обучение школьников химии с учетом особенностей пола учащихся // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 312—316.

Рассмотрена проблема гендерного обучения и применения половой дифференциации в теории и практике современной школы. Впервые предложена и научно обоснована концептуальная модель дифференцированного обучения химии семиклассников и разработаны методические подходы к обучению учащихся химии на пропедевтическом этапе с учетом половых особенностей. На основании проведенного исследования разработаны рекомендации по организации дифференцированного по полу обучения мальчиков и девочек на уроках пропедевтического курса химии, отражающие основные идеи предложенной концепции.

Библиогр. 10 назв.

УДК 37.016:54

Розновская О. В. Интегративный подход к созданию курсов по выбору и факультативных курсов по химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 316—321.

Рассматривается сущность интегративного подхода и обосновываются возможности его использования при отборе и конструировании содержания школьного хими-

ческого образования с философских, общенаучных, социально-практических и дидактических позиций. Раскрываются цели, структура и содержание интегративного курса по выбору «Химические врата в мир естествознания».

Библиогр. 15 назв.

УДК 54:378

Городищенина Е. Б. Реализация преемственности при изучении предметов естественно-научного цикла в курсе средней школы // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 321—326.

Рассмотрена преемственность в изучении темы «Растворы» при переходе от начальной и базовой к полной школе, отраженная в образовательном стандарте, учебном плане и программе. Показаны пути реализации преемственности на разных уровнях школьного образования и при изучении химии в Лицее БГУ. Показана реализация как вертикальных (между разными этапами обучения от начальной к полной школе), так и горизонтальных (между различными предметами на одном уровне обучения) связей.

Библиогр. 15 назв., табл. 4.

УДК 372.016:54

Голуб Н. М., Боричевский А. И. Использование компьютерных программ в преподавании квантовой химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 326—331.

В данной работе производится мониторинг восприимчивости студентов различных специальностей к электронным средствам обучения. Анализ успеваемости слушателей курса «Квантовая механика и квантовая химия» привел к выводу, что использование электронных учебных материалов (ЭУМ) обеспечивает восприятие изучаемого материала как симбиоз теоретических и практических знаний. Результаты исследования показывают, что разработка современных ЭУМ является важной составляющей в методической организации преподавания дисциплин, содержащих сложный расчетный аппарат. ЭУМ позволяет интенсифицировать восприятие, усвоение и их применение в дальнейшей профессиональной деятельности.

Библиогр. 6 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 372.854

Боровских Т. А. Формирование когнитивных стратегий у учащихся — основа индивидуализации процесса обучения химии в школе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С. 332—337.

Процесс преподавания химии в школе характеризуется двумя группами целей: образовательные цели, определяющие сумму знаний, формируемых у учащихся, и цели, определяющие воспитание и развитие учащихся. Доказано, что лучшими учащимися являются те, у кого максимально развиты навыки и умения (стратегии), с помощью которых можно усвоить содержание процесса обучения, иными словами, эти учащиеся знают, как надо учиться (владеют метакогнитивными навыками). При организации обучения в рамках технологии индивидуализированного обучения наиболее важным является перенос акцентов с первой группы целей на вторую. Именно формирование в процессе обучения химии когнитивных стратегий, или, как их при-

нято называть, «стратегий мышления — обучения», позволяет максимально учитывать и развивать индивидуальные особенности обучающихся.

Библиогр. 24 назв., ил. 3.

УДК 372.854

Борунова Е. Б. Об организации контроля знаний, умений и навыков школьников по химии в странах Европейского Союза // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 338—342.

В статье приведен анализ содержания, требований и форм оценки знаний учеников средней школы в странах ЕС. Показано, что стандартизированное тестирование является важнейшей и распространенной формой оценки суммарных знаний учащихся при их поступлении в вузы. Отмечено, что знания в области химии оцениваются, как правило, при письменном тестировании и написании рефератов, однако практические навыки и умения должны контролироваться с помощью других методов. Показана возможность и эффективность контроля при выполнении экспериментальных заданий и научно-исследовательских проектов. Подчеркнуто, что опыт стран ЕС в области контроля знаний, умений и навыков учащихся важен в связи с процессами интеграции и присоединения стран СНГ к мировому сообществу.

ABSTRACTS

Semchenko A. V., Gaishun V. E., Sidsky V. V. Sol-gel method for synthesis of magnetic nanostructures // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 9—14.

The $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -loaded silica films were prepared by sol-gel method. As precursors, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ were used. The films were studied by X-ray analysis and atomic force microscopy. The temperature dependencies of structural and magnetic properties of the obtained films were investigated.

Shadryna V. I., Bashmakov I. A., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Kaputski F. N. The ordered honeycomb films based on carboxylated nitrocellulose // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 15—19.

Laboratory device for fabrication of the polymer honeycomb films was created. The ordered honeycomb films of a carboxylated nitrocellulose were prepared. The porous structure of films is obtained in conditions of water microsphere self-assembly in the phase of liquid polymer film formed on a polymer solution-water interface. Optimal conditions for formation of the ordered honeycomb films based on carboxylated nitrocellulose were determined. The film thickness is about 250 nm, the diameter of micropores 700 nm. The metal-polymer analogue of the honeycomb carboxylated nitrocellulose film was synthesized which contains nickel nanoparticles in the surface layer.

Kushal D. I., Britch M. A., Krasovskaya L. I. Molecular dynamic study of the mechanisms of carbon nanotubes interaction with carbon atoms // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 20—26.

Classical molecular dynamic modeling was used for the investigation of the processes of carbon atom interaction with the open-ended armchair single-wall nanotubes. Basic types of resulting structures were determined and the effective cross sections of their nucleation were calculated. Kinetic models of single-wall carbon nanotubes growth were established and reaction rates for carbon atom—nanotube interactions were evaluated.

Pichugina D. A., Beletskaya A. V., Shestakov A. F., Kuz'menko N. E. Quantum chemistry of gold nanoclusters // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 26—31.

Application of gold in biochemical sensors, optical industry and catalysis attracts much attention. The most of the gold cluster properties strongly depend on the particle size and shape. In this article *ab initio* calculation is used to describe structures of Au_8 and Au_{20} clusters useful to predict their properties. The results of different quantum-chemical methods (DFT, MP2 and CCSD) application are presented. Possibilities and limitations of each method are also discussed.

Filimonenko D. S., Kokits A. N., Yasinskii V. M. Research of periodically structured gold thin films with probe microscopy method // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 32—37.

Investigation was dedicated to formation of nanostructures under the influence of spatially-modulated laser radiation on thin gold films deposited on a substrate with magnetron sputtering technique. Thereto the laser facility with pulsed (pulse duration was 10 ns) second-harmonic radiation of Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm) was used. The process of modification included the irradiation of gold film surface with two interfering beams (with the angle between them equal to 24°). As a result, the interference pattern on the surface was formed. During investigation of the process with the help of atomic-force microscope and near-field optical microscope 3 types of periodic structures were revealed. These structures consist of recurring strips with a period of $2,5 \mu\text{m}$ and are different in their form.

Salychits O. I., Orehova S. E. Kinetics of phase formation in $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 38—43.

Ceramic electroinsulation materials, which are capable to work in conditions of sharp temperature gradients without cracking, can be obtained on the basis of the system $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. The most prospective composition is cordierite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. High temperature of the synthesis ($1300\text{—}1400^\circ\text{C}$), a narrow interval of sintering conditions, low density and high porosity limit its use. Equimolecular replacement of MgO by ZnO in the cordierite structure improves physico-chemical and electrophysical properties of the material. Kinetics of ZnAl_2O_4 phase formation in $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system has been investigated. Kinetic equations and the activation energy of phase formation in systems containing ZnO and $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ in the temperature interval $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$ have been derived.

Muskskaya O. N., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Krutsko V. K., Trofimova I. V. Influence of tricalcium phosphate on the properties of biocompatible materials based on hydroxyapatite // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 43—50.

Calcium phosphate materials with apparent density of $1,1\text{—}1,4 \text{ g/cm}^3$ and static strength of $0,5\text{—}2,7 \text{ MPa}$ based on hydroxyapatite (HA), tricalcium phosphate (TCP) powders and HA gel have been prepared. The dissolution of calcium phosphate powders in model media (hydrochloric acid buffer, isotonic NaCl solution) is occurred in several stages. The $-\log(K_s)$ value in isotonic solution for synthesized nanostructural HA and TCP is 1,7 time lower in comparison with the solubility of polycrystalline samples. These properties allow us to prognose high level of bioactivity for nanostructural (non-thermal treated) HA and TCP materials.

Ulasevich S. A., Skorb E. V., Antonouskaja L. I., Belyasova N. A., Sviridov D. V. Bactericidal properties of thin-film photocatalysts based on nanostructured titanium dioxide // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 50—55.

Thin-film TiO_2 photocatalysts were screened for their antibacterial activity against G(–) and G(+) bacteria using a set of test-cultures. The 6-fold increase in the photo-induced pathophysiological activity as the result of deposition of nanodispersed silver in the amount of 1—2 monolayers has been observed, thus modified photocatalysts showing no evidence of biocide activity in the dark. It has been shown that the enhanced

bactericidal activity of TiO_2/Ag photocatalyst is due to high yield of photogenerated active oxygen species (both hydroxyl radicals and superoxide ions).

Zharskii I. M., Orekhova S. E., Kurilo I. I., Zhukova I. L. Regeneration of V_2O_5 from the leaching solutions of the worked out vanadium catalysts // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 55—60.

An extraction of major components from the valuable worked out vanadium catalysts (VC) used for production of sulfuric acid is actual and necessary both on economical and ecological reasons. Studies of V_2O_5 regeneration by complex VC treatment are presented in this work. Water-soluble vanadium compounds are extracted at the first stage followed by the reductive leaching providing an increase in the degree of vanadium compound extraction. At the second stage V(III, IV) compounds are oxidized to V(V) peroxides and V_2O_5 is extracted by hydrolytic sedimentation. The method proposed provides the extraction up to 95,3 wt. % of vanadium from the worked out VC.

Trusava E. E., Bobkova N. M., Gurin V. S. Chromophore complexes in the silicate glasses doped with ceria and titania // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 60—66.

Optical features of silicate glasses doped with ceria and titania are investigated. It was shown by means of methods of optical spectroscopy, photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy and electron paramagnetic resonance that the nature of the chromophore centers in the glasses can be associated with the formation of nanophases in the system Ce—Ti—O with a variable composition. The optical characteristics of glasses can be controlled by changing the $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ molar ratio due to variation of nanophase stoichiometry.

Skorb E. V., Shchukin D. G., Sviridov D. V. Multifunctional coatings based on titanium dioxide // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 67—72.

The method of fabrication of photocatalytically active coatings by incorporation of nano- and microdispersed titania particles into the hybrid $\text{SiO}_x\text{—ZrO}_x$ -based films is proposed. This method permits immobilization of different catalysts (including commercial ones specially developed for water photo purification purposes) and obtaining coatings at low temperatures. The resultant thin-film photocatalysts reveal high activity towards photodestruction of organics both in aqueous solutions and in the air conditions. The enhanced hydrophilicity inherent to the titania-loaded hybrid sol-gel films makes them a promising material for air purification systems and for self-cleaning coatings. Moreover, these films behave as the anticorrosion coatings and also show high affinity to microorganisms demonstrating enhanced photoinduced pathophysiological activity towards both gram-negative and gram-positive bacteria.

Mychko D. I., Lychkovsky Y. N., Karkotsky G. F., Boboriko N. E. Structural peculiarities and gas-sensitive properties of systems on the base of individual and assorted indium, gallium and aluminium oxides // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 72—77.

The influence of aluminium and gallium oxide additives on gas-sensitive properties of the assorted oxide structures on the base of In_2O_3 was investigated. It was established

that the addition of gallia to indium oxide makes it possible to raise the output signal of sensors and their sensitivity. According to the data obtained from the physicochemical investigations the improvement of gas-sensitive characteristics of In_2O_3 correlates with structural and chemical changes which take place in indium oxide at doping with gallia. In the aspect of the gas-sensing characteristics optimal Ga : In ratio in Ga_2O_3 — In_2O_3 system is connected with the appearance of a heterostructure which consists of rhombohedral and cubic indium oxide, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $(\text{Ga},\text{In})_2\text{O}_3$ phases.

Lubinski N. N., Bashkirov L. A., Shauchenka S. V., Petrov G. S., Sushkevich A. V. Crystal structure, electrical conductivity, thermo-EMF and IR-spectra of the cobaltites-gallates $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 78—86.

Ceramic samples of the solid solutions of neodymium cobaltites-gallates $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) were prepared. It has been found that continuous series of solid solutions of cubic structure ($0 \leq x \leq 0,55$) and rhombically distorted perovskite structure ($0,55 < x \leq 1,0$) are formed. IR-spectra of cobaltites-gallates $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ were obtained in the range of $350\text{—}900\text{ cm}^{-1}$. Electrical conductivity as well as thermo-EMF of $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ were measured in the range of $300\text{—}1050\text{ K}$ and activation energy of conduction and thermo-EMF coefficient were calculated.

Murashkevich A. N., Lavickaya A. S., Alisiyonok O. A., Zharsky I. M. Synthesis and investigation of SiO_2 — TiO_2 composite phase transformations at heat treatment // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 86—92.

The composites on the base of mixed oxides have been prepared by the method of homogeneous coprecipitation and by the template growing of powders with core-shell (SiO_2 — TiO_2) structures. A specific surface area of the composites increases with the growth of the fraction of silica-containing component and decreases under heat treatment. The increase in thermal stability of structural and adsorptive characteristics can be achieved by hydrothermal processing of the samples before calcination and by the enlargement of a silica-containing component in composites. The hydrothermal treatment of composites promotes phase separation and crystallization of Ti-containing component at temperatures $150\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$ lower than it is necessary for calcination in air.

Gorichev I. G., Zabenkina E. O., Isotov A. D. Adsorption of oxyethylene diphosphonic acid on magnetite in dependence on pH and complexone concentration // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 92—100.

Adsorption of oxyethylene diphosphonic (OEDP) acid on magnetite at various values of concentration and pH $1\text{—}6$ has been experimentally investigated on purpose to remove oxides from carbon steel. Constants of acid-basic equilibrium arising at immersing the sorbent into OEDP solution were determined by the method of potentiometric titration. It is offered to describe the dependence of adsorption on the solution concentration and pH with the adsorption isotherms from positions of the acid-basic equilibrium. It is supposed that negatively charged OEDP ions are adsorbed on the positively charged magnetite surface (pH_{pnz} 6,7) and such complexes as FeHY^{-1} and FeY^{-2} are formed on the surface in a quota depending on a solution pH.

Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Krisko L. Y., Lubinski N. N., Slonskaya S. V. **The crystal structure, magnetic and electrical properties of ferrites $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 100—106.**

Specific magnetization, Curie temperature and electrical conductivity of ferrites $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ with the magnetoplumbite structure were studied. It was determined that the samples of strontium-calcium ferrites with $x = 0; 0,1$ contain the admixture of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, but the samples of the ferrites with $0,3 \leq x \leq 0,5$ include small amounts of CoFe_2O_4 . Their magnetization at 77 K is equal to magnetization of ferrites $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ with the same x values, but their Curie temperature is 8—10 K higher. It was found that the activation energy values of electrical conductivity of the samples in a paramagnetic state are higher than those of the samples in a ferromagnetic state for all the ferrites being investigated.

Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A., Krasutskaya N. C., Sazanovich N. V. **Thermoelectric properties of the lamellar oxides of bronze and perovskite families // Sviridov Readings. Iss. 4. Minsk, 2008, P. 106—112.**

Thermoelectric properties of sodium-cobalt oxide bronzes and lamellar perovskites are considered. The studies of structure, thermal stability and electrophysical properties of the lamellar perovskites $\text{LnBa}(\text{Me}'\text{Me}'')\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Gd}$; $\text{Me}', \text{Me}'' - \text{Fe, Co, Cu}$) are presented. Values of activation energy of electrotransport and the power factor of the oxides are determined. It is found, that values of power factor of perovskites depend on the nature of rare earth elements and 3d-metals in their structure and are maximal for $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ and $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$. It is shown, that lamellar perovskites can be considered as a base for the development of new effective thermoelectrics.

Usenka A. E., Yukhnevich A. V. **Micro- and nanorelief formation of (001) silicon single-crystal surface treated with aqueous KOH solutions // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 113—118.**

Features of the micro- and nanorelief of Si (001) surface self-formed near a right convex corner and a linear edge of a chemical mask ($\langle 110 \rangle$ - and $\langle 100 \rangle$ -oriented) when etched in aqueous KOH solutions (8—16 mol/dm³) at temperatures 60—80 °C were studied. The microplanes self-formed near the convex corner were found not to be perfect low index facets of the crystal. Dependences of crystallographic orientation and the rate of microplanes etching at the experimental conditions were obtained.

Serebryanskaya T. V., Gaponik P. N., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. **Synthesis and structure of new palladium(II) complexes with N-substituted tetrazoles // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 119—125.**

The interaction between palladium(II) chloride and several N-substituted mono- and dinuclear tetrazoles was investigated for the first time. 1-Methyl-, 1-phenyl-, 2-methyl- and 2-*tert*-butyl-substituted 5-aminotetrazoles as well as 1-(2-hydroxyethyl)tetrazole and 1,5-diaminotetrazole were shown to react with palladium dichloride in water or water-ethanol mixture (pH 1—2) to give crystalline complexes PdL_2Cl_2 in a high yield. In analogous conditions bis(2-methyltetrazol-5-yl)amine forms complex $\text{Pd}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2$ while

1,3-bis(2-methyltetrazol-5-yl)triazene and 1,3-bis(2-*tert*-butyltetrazol-5-yl)triazene deprotonate to give complexes PdLCl. Products were characterized by elemental analysis and IR-spectroscopy. The structure of complex *trans*-Pd(L¹)₂Cl₂ (L¹ — 5-amino-1-methyltetrazole) was established by X-ray analysis.

Bogdanova V. V., Kobets O. I. Modification of metallophosphate aqueous dispersions for increase of extinguishing efficiency on peat // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 125—132.

The modified dispersions of ammonium metallophosphates acting as fire retardants are obtained by sol-gel technology. Influence of modifying agents on heat-insulating, thermal properties and an exit of volatile inhibitors of burning to a gas phase at 200—500 °C are investigated. Fire-extinguishing efficiency of basic and new compositions is studied. It is shown, that introduction of the additives which create conditions for the facilitated outlet of a maximum quantity of nitrogen-containing compounds to a gas phase, results in an amplification of extinguishing properties of metallophosphate dispersions.

Khadanovich A. V., Sviridenko V. G., Drozdova N. I., Proleskovsky Yu. A. Analytic definition of selectivity coefficients of heavy metals and calcium sorption by soils // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 133—136.

Sorption of copper and zinc ions by clay sod-podzol ground at various levels of technical pollution has been investigated in a modeling experiment. The coefficients of selectivity for exchange reactions with adsorbed calcium have been calculated. It was found experimentally that heavy metals are preferably adsorbed by soils in the region of low concentrations in comparison with calcium.

Dudkina E. N., Ashmyanskaya E. I., Polyachenok L. D., Polyachenok O. G. Desiccating properties of copper (II) sulphate and thermal stability of its monohydrate // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 137—142.

Desiccating properties of copper (II) sulphate are analyzed from the viewpoint of chemical thermodynamics as applied to the process of dry alcohol preparation. A very large difference is observed between the thermodynamic calculations and the real results of alcohol dehydration. This contradiction cannot be explained by inaccuracy of the thermodynamic data. Experimental evidence is obtained for a super disperse monohydrate phase formation, as was recently postulated for copper dichloride system. But the most significant reason seems to be a very low rate of equilibration in this system, and this is illustrated with Erofeev-Avrami equation calculations.

Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Gres' A. T., Polozov G. I., Osipovich N. P., Chernyavskaya A. A., Zheldakova R. A., Shadyro O. I. Bioactive Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with sulfur-containing derivatives of diphenols // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 142—148.

Bioactive complexes of sulfur-containing diphenol derivatives with Co(II), Ni(II) and Zn(II) ions have been synthesized and characterized by means of physico-chemical methods (XRD, FT-IR, UV-VIS, TG/DTA and conductance measurements), and also their

pharmacological screening has been carried out. Their elemental composition and molecular formula were determined together with characteristics of coordination core (MO_4 and MO_2S_2). According to the results of their pharmacological screening the metal complexes may be regarded as possible chemotherapeutic agents with a broad spectrum of action.

Gres' A. T., Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Polozov G. I., Osipovich N. P., Chernyavskaya A. A., Azarko I. I., Zheldakova R. A., Shadyro O. I. Complexation of Mn(II) and Fe(II) with sulfur-containing diphenol and aminophenol derivatives // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 149—155.

The complexation of Mn(II) and Fe(II) ions with sulphur-containing derivatives of diphenol and aminophenol in water-ethanol solutions was studied by the method of potentiometric titration. Stability constants of the complexes formed have been calculated. Elemental composition and physico-chemical characteristics of metal complexes have been determined, along with the composition and geometry of their coordination cores. Pharmacological screening has been carried out, and a high antifungal activity of the synthesized Fe(II) and Mn(II) complexes has been found.

Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Gaponik P. N. Direct synthesis of mono- and heterometallic complexes of substituted tetrazoles // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 156—162.

Monometallic coordination compounds of substituted tetrazoles have been synthesized using zerovalent metal. Specific conditions of this one-stage synthesis consist in the simultaneous formation of a complex and metal coordination sphere. This approach allows obtaining heterobimetallic complexes with substituted tetrazoles which cannot be produced by traditional methods. Polycrystalline bimetallic complexes $\text{CuPb}[1-(2\text{-hydroxyethyl})\text{tetrazole}]\text{Cl}_4 \cdot \text{MeOH}$ and $\text{CuCo}[5-(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{tetrazole}]_2\text{Cl}_3$ have been synthesized and characterized for the first time.

Mosalkova A. P., Bogatikov A. N., Degtyarik M. M., Gaponik P. N. Synthesis, structure and properties of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with 1(2),5-dimethyl- and 1(2)-methyl-5-aminotetrazoles // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 162—168.

The methods of synthesis and isolating of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with 1(2),5-dimethyl- and 1(2)-methyl-5-aminotetrazoles have been elaborated. The unusual for N-substituted tetrazoles effect of the initial reagents ratio on composition of complexes have been established for CuBr_2 and 1-methyl-5-aminotetrazole. The physico-chemical properties and structure of complexes have been characterized by elemental analysis, thermal analysis, middle and far IR-spectroscopy, X-ray powder diffraction. It has been determined that disubstituted tetrazoles can act as bidentate bridging or monodentate ligands.

Bogatikov A. N., Gaponik P. N., Lavrenova L. G. Molecular ferromagnetics on the basis of coordination compounds of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with 1-substituted tetrazoles // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 169—175.

Data on magnetochemical studies of 12 copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with 1-substituted tetrazoles at 300 K and in the range 300—78 K or 300—4.2 K obtained by the authors were generalized. A series of magneto-ordering compounds was

discovered. A novel group of low-temperature molecular ferromagnetics belonging to complexes of 1-monosubstituted tetrazoles with copper(II) chloride and copper(II) bromide was revealed. The main characteristic of these complexes is their lamellar-polymeric structure (2D-structure).

Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Degtyarik M. M., Efimov V. V. Neutron diffraction investigation of the structure of copper(II) chloride complex with 1-ethyltetrazole // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 175—181.

Crystal structure of copper(II) chloride complex with 1-ethyltetrazole of composition CuCl_2L_2 was studied by neutron powder diffraction at temperatures 2 K (lower than Curie temperature) and 290 K. Structural differences of the complex at these temperatures are found. They are due to disorder of the ethyl group arrangement in the ligand molecule at room temperature.

Kekalo K. A., Mihailovskiy S. V., Trifonov S. A., Zhavnerko G. K., Malygin A. A., Agabekov V. E. Fe_3O_4 /polyelectrolyte multilayers on porous matrixes // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 181—187.

Multilayer magnetite-containing structures were formed on planar (glass, Si) and porous (lignocellulose's fiber, microcrystalline cellulose, Al_2O_3) surfaces with Layer-by-Layer (LbL) precipitation method. Polycations (polydiallyldimethyl ammonium chloride or polyethylenimine) and water-based magnetic fluid were used for the formation of positively and negatively charged surface respectively. This LbL method allowed us to produce porous materials with the magnetite amount up to 10 wt. %. It was demonstrated that magnetic properties of the porous materials increase with the enlargement of magnetite amount. It was shown that the created materials have higher (up to 14 times) sorption capacitance of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+}) in comparison with the non-modified ones.

Mechkovsky S. A., Hayshun V. E., Radkevich A. V., Sankevich N. A., Trifonova A. N. Effects of permolecular structures in ion-exchange and chromatographic processes // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 187—193.

Influence of water — acetone mixture components ratio and the nature of counter ions on composition of the solvent within the sulfonic cation exchanger KU—2*8 has been studied. High degree of asymmetry of mixture components interfacial distribution was found. This fact correlates with structural peculiarities of water — acetone mixture. The adsorbed solvent has the composition corresponding to the minimal heat of component mixing and a structural disorder of a binary solvent. The degree of asymmetry of the solvent composition in phases being in contact diminishes with the radius of a counter ion. The accumulating ability of ion exchanger towards the metal ions and angular coefficients of graduating graphs of accumulating-indicating systems depend upon the ratio of solvent components.

Barbin N. M. Redox reactions on platinum electrode in electrolyte based on alkali melt // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 193—199.

The study deals with electrochemical processes on a platinum electrode in the melt containing (mole %): NaOH — 48, KOH — 48, Na_2CO_3 — 2, K_2CO_3 — 2 at 523 K in

helium atmosphere. Redox processes on a platinum electrode are determined by two properties on the charged interfaces. They are electrostatic adsorption and oxygen chemisorption. The zero-charge potential of platinum is nearly in the middle of the alkali decomposition voltage interval at a potential of 1,15 V relative to the Na/Na⁺ reference electrode. Chemisorption is absent near this middle point. Displacement of the potential for over 0,25 V to the anode side from this point leads to oxygen chemisorption. The electrode surface reverses from the positive to the negative charge due to the chemisorbed oxygen layer. The surface charge is again reversed as the potential grows further, that provokes an intensive gas evolving, being earlier inhibited by the negative charge of the chemisorbed layer.

Bolvako A. K., Chernik A. A., Zharsky I. M. Application of PbO₂—SnO₂ anodes for electrochemical synthesis of oxidizers // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 199—204.

The creation of anode materials with high electrocatalytic and corrosion properties is an actual problem. The doping of PbO₂ is an effective method to change its properties. The doped PbO₂—SnO₂ materials were investigated for ozone synthesis. The electrochemical activity of dioxide anodes was examined by cyclic voltammetry and other electrochemical methods. The kinetic characteristics of doped electrode materials have been calculated for this processes. Our results show that lead—tin dioxide anodes with greater catalytic activity and high corrosion stability can be obtained.

Kobets A. V., Vorobyova T. N., Shumskiy D. V. Composition, structure and properties of nanostructured films on the base of Sn(II) compounds obtained from organic sols // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 204—214.

Stable organic sols of Sn(II) oxygen containing compounds on the base of isopropanol and its mixtures with acetone were synthesized. Thin films were obtained from the sols by spin-coating technique. These films are able to reduce Pd²⁺ with the formation of nanoparticles active in the process of electroless nickel plating. It has been shown that Sn(II) containing thin films obtained from organic sols include tightly bonded solvent molecules and differ from the films deposited in water solutions by the increased stability to oxidation in the air at storage, adhesion to a substrate, thickness of nickel coatings mounted to some micrometers even on smooth surfaces (glass as an example) and by the ability for photostimulated acceleration of Sn(II) oxidation that is prospective for conductive nickel pattern production.

Borichevski A. I., Golub N. M. The analysis of dioxocycloalkane hydrolysis reactions by methods of quantum chemistry // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 214—221.

The article presents an attempt to describe hydrolysis of 1,3-dioxocycloalkanes and their derivatives by methods of quantum chemistry. Mechanisms of the acid and basic hydrolysis of 1,3-dioxane and its alkylsubstituted structures are investigated. It is established that in acid media the reaction most probably proceeds through formation of oxonium ions, though in some cases the formation of alkoxycarbenium ions or dimer ions is possible; in case of hydrolysis in basic media the most probable reaction is that with the formation of hyper coordinated atom of carbon with the subsequent formation of alkaline hydrolysis products. Valid reproduction of experimental data is carried out in standard approximation parameters NDDO and calculations in the valence-split bases.

Bairachnaya T., Ved M., Sakhnenko N. Functional cobalt—tungsten and nickel—tungsten alloy coating electrodeposition // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 222—228.

The concentration of electrolyte components as well as the solution acidity influence on depositing coating composition and current efficiency when tungsten-with-cobalt/nickel functional alloy electrocrystallizing have been studied. The obtained dependences show possibilities to control Co/Ni coating composition by varying the alloy-forming component salt concentration $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+})$ or $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Ni}^{2+})$, ligand-to-complexing agent $c(\text{Cit})/c(\text{Co}^{2+})$ or $c(\text{Cit})/c(\text{Ni}^{2+})$ ratio and solution pH.

Chernobel'skaya G. M. Modern problems of teaching chemistry in terms of education modernization // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 231—236.

The questions are discussed connected with the problems of integration, differentiation and individualization in chemical education, of computer techniques usage, of competent approach in chemical disciplines studies together with competences measurement, of the entire state examination on chemistry in Russia. Reforming and modernizing of education at all levels demands essential changes in teaching chemical disciplines, in secondary school in particular.

Malashonok I. E., Kurilo I. I. The usage of innovative technologies during training the first year students of chemical-technological specialties // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 237—239.

One of the directions of innovative educational process is the strengthening a role of the students independent work. According to this tendency the academic load was changed in direction of the increase in a number of hours allocated for the independent work of students. However successful realization of this problem by the first-year students is complicated because of an insufficient level of their training for chemistry and the absence of the independent work skills. The task of the teacher is to organize the individual independent work of students. At the chair of general and inorganic chemistry the system of the multilevel knowledge control is addressed to independent student work and allows supporting conditions of the active participation of all the students during self-education. The estimation of the training results is carried out at colloquiums and examinations with the fixed minimal point on separate themes of the program. Thus, all the first year students get the skills of independent work and the level of knowledge necessary for training at the senior courses.

Kudyrka T. G., Malyeuskaya A. V. Problems of information technology usage in chemical education // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 239—246.

One of major directions in a modern society's informatization is an educational informatization. It demands to provide the sphere of education with theory and practice. It also means to use modern pedagogical and information technologies to achieve psychological and pedagogical purposes of education. There is a number of methodical problems connected with the use of modern information technologies in chemical tuition. One of them is the impossibility to replace a well-educated tutor by the dialogue between

the student and the computer. The second problem is the lack of educational facilities. The third problem is the absence of methodical support of computer programmes.

Salickaite-Bunikene L., Tautkus S. Organizing of specialists training in the field of modern technologies at the chemical faculty of Vilnius University // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 246—251.

The problem of qualified specialists training in modern technologies in the Republic of Lithuania is discussed in the present paper in the international and national context. The questions of natural science methodology are highlighted. New programs for studies at three levels including master's and graduate's have been prepared in accordance with the documents signed by the government of Republic of Lithuania and two new specialities are opened at the chemical faculty of Vilnius University named «Chemistry of Cultural Heritage Conservation and Restoration» and «Nanomaterial Chemistry».

Khvalyuk V. N., Sergeyeva O. V. The problem of knowledge surviving in the context of the succession principle in the chemical education // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 251—258.

Realization of the succession principle in education, particularly in the chemical one, means that the sum of key knowledge and competences obtained by students at the earlier stages of training becomes the base of the good perception of more complicated courses at the latest stages. The assimilated information as a result of the complex interaction with the newly obtained data may be extended, developed and enriched in its content. However, the problem of so-called «knowledge surviving» arises therewith, which is connected with the natural ability of the human mind to forget the part of data, especially under the pressure of the growing information flow. The analysis of this problem based on the materials of chemical department students testing for the «residual knowledge» on the basic chemical disciplines (inorganic, organic, analytical and quantum chemistry) is presented in this paper.

Shalashova M. M. The problem of estimating the competence of the graduates from pedagogical high school institutes // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 258—263.

The methods of the graduates competence evaluation discussed in the literature and used at the Arzamass State Pedagogical Institute have been considered. Estimation of competence is especially actual today because of the Russian Federation joining to Bologna Process and the appearance of new demands to specialists that have to be competitive enough on a labour-market, ready for efficient work, capable to the professional growth and possessing social mobility. The means of the competence evaluation suggested in this paper include qualification tests and the systems of special tasks in the demanded sphere of knowledge on the example of chemistry.

Matulis Vitaly E., Matulis Vadim E., Ivashkevich Oleg A. Applied quantum chemistry for students // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2008. P. 263—269.

The special course «Applied quantum chemistry» is being lectured at the Chemical Department of the BSU. The authors of this abstract and of the course mentioned

published the textbook «Applied quantum chemistry». The main aim of the book is to demonstrate the abilities of the modern calculation methods and software, and their applicability for a correct estimation of necessary physicochemical properties of molecules and other objects. The textbook provides a variety of examples of calculations using «Gaussian» program. In a number of problems provided for students, the results obtained by the authors during their scientific research were used.

Mychko D. I., Tsabkala Zh. A., Trus N. I. Theoretical model of the pupil research culture development in the middle school — high school system // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 269—275.

The theoretical model of the pupil research culture development is introduced by the authors. The model includes the blocks in which the questions of the aim determining, communication procedure, organization, the contents settlement, the work effectiveness are discussed. The content and functions of the blocks, pedagogical conditions and stages of this model realization are considered in the paper. The experimental evidence of the proposed model efficiency has been presented.

Khaletski V. A. Chemical education for would-be engineers: organization and analysis of the results // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 275—282.

One of the most important problems in teaching chemistry at technical universities is the lack of motivation for students. To solve this problem the content of chemistry programs for would-be engineers was revised at the Brest State Technical University and the methodical maintenance (including laboratory references books, collection of questions and problems, visual-aids) was elaborated. The main idea of these changes is the attempt to convince the students that knowledge in chemistry is required by their profession and is necessary for decision-making in their everyday life. To investigate an efficiency of new programs and the methodical maintenance the pedagogical experiment has been carried out. On the first step students were asked about their opinions and suggestions on chemistry course in anonymous form. Then the results of their written exams were analyzed and compared. Our research shows high efficiency of the elaborated methodical maintenance for student training.

Krul L. P., Yakimtsova L. B. Propagation of the training-research principle at the chair of high molecular compounds of the BSU // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 282—287.

Training-research principle applied at the chair of high molecular compounds has been considered. Themes of the research works carried out by the lecturers of the chair on the instructions of state scientific programs are divided into blocks coinciding with the main issues of general courses «High molecular compounds» and «Biochemistry» and special ones. These blocks are the base for student research group formation. The content of laboratory works carried out by the students corresponds to the issues of the research works at the chair. The student research groups include students of different courses, undergraduates and postgraduates. This approach provides the usage of cooperative training elements into the laboratory work, increases the student qualification and improves the personal quality (the responsibility for the work, the ability to work in a team, etc.).

Sviridenko V. G., Proleskovsky J. A., Drozdova N. I., Korytko O. V., Hadanovich A. V. **Continuity at studying the block «Oxidation-reduction processes» in the chemistry educational system** // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 287—290.

Studying the block «Oxidation-reduction processes» should be focused on chemical aspect of interaction between the person and the nature. Electrochemical processes constitute a basis of many metabolic reactions in organisms, that is why the knowledge on this block plays the important role for students-biologists in formation of systematic thinking skills. Such approach to studying the considered block is carried out in a view of logic and structure of the chemical disciplines under study and also their interrelation with disciplines of biological profile. Teaching is carried out on two levels which are studying fundamental disciplines and training of students-biologists within the framework of specialization «Biochemistry». The offered structure of training strengthens the independent and creative beginning, expands functions and a field of pedagogical activity of the teachers to be.

Karataeva T. P. **From the experience of the student cognitive activity** // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 291—295.

It is shown that motivation of students to active studies can be heightened by the next methods: a) supplying the students with documents pointing the purposes necessary to be achieved while learning the concrete parts (modules) of the course in a framework of the training methodical complex on a discipline; b) reading lectures with some pauses used for estimating the level of understanding of the material under study and providing realization of a feedback with students in a real time scale; c) providing the students with methodical training aids allowing them to realize a self-control of their knowledge level.

Lamanauskas V., Vilkonis R. **The educational value and usability of the augmented reality teaching-learning platform for teaching chemistry** // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 296—301.

Augmented Reality (AR) teaching /learning platform is an innovative technology aimed at implementing links between the real and virtual world. The technology developed by the project «Augmented Reality in School Environments» focuses on offering conditions for customers not only to observe a combined training media (real and virtual) but also to interact directly with the real world (real objects). The approach *learning by doing* is effectively realized in the educational process. Chemistry is the most important component in the modern science education. The weak interest of the youth to natural sciences, and especially to chemistry is one of the most acute problems in the present education. Didactical scenario for AR teaching /learning platform is dedicated to teaching introductory course of chemistry. The first stages of testing have shown, that the platform can be used effectively for modern teaching of chemistry.

Okol'nikov F. B. **Integrating chemical experiment at secondary school** // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 301—307.

The reproductive character of many experiments, included into the program on chemistry for the 8th form hinders the development of interest towards independent experiments. The experiment is important for teaching chemistry; pupils get acquainted with it at the lessons of biology in the 6th form. The comparison of the experiment at the lessons of chemistry and biology demonstrates objective possibilities for the development

of integrating experimental skills in the process of both subjects studying. For this purpose we have developed practical classes in both subjects for pupils of the 6th, 7th and the 8th forms. Chemical experiments on integrating basis facilitate the development of systematic thinking of students.

Zikina I., Portjanskaja I. Some aspects of info-communicative technology application in chemistry teaching // Sviridov reading Iss. 4 Minsk, 2008 P. 307—312.

In present situation rather difficult problem of pupil motivation to study chemistry appears for secondary school. We consider that new pedagogical technologies and particularly integration of chemistry and infotechnology helps teachers to create the sufficient base of chemical knowledge. Analysis of the fulfilled work according to the results of diagnostic questioning of pupils in gymnasium makes it possible to follow the dynamics of the change in motivation, progress and priority of the future profession. The developed technique is tested not only in one gymnasium, but it was also repeatedly offered at city and republic conferences and at courses of teachers of natural-science subjects where it has received a high estimation of colleagues and of Estonia Department of Education.

Kornilaev S. V. Teaching chemistry taking into account pupils sex // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 312—316.

The research shows the necessity to take into account the style of thinking and peculiarities of activity inherent to children of different sex. The identical educational process for boys and girls is the reason of their low progress, small interest and deceleration of educational process. The results of the work based on our methods show that taking the gender aspects into account allows us to improve the quality of education and to develop harmonic personality.

Roznowskaya O. V. Integrative approach to creation of elective and optional courses in chemistry // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 316—321.

The essence of the integrative approach and possibilities of its use are examined for selection and constructing of school chemical education from philosophical, scientific, social, practical and didactic positions. The article opens up the aims, structure and maintenance of the integrative optional course «Chemical gates into the world of natural science».

Gorodishenina E. B. Realization of continuity at the study of natural science disciplines in secondary school (using the subject «Solutions» as an example) // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 321—326.

The continuity in studying the subject «Solutions» at transition from primary and basic to secondary school is examined by analysis of educational standard, teaching plan and programs. The ways how to realize the continuity at different stages of school education are shown in studying chemistry in the Lyceum of BSU. The realization of vertical connections between different stages of studying from primary to secondary school is shown together with the horizontal links on one level of training between different subjects and profiles.

Golub N. M., Borichevski A. I. The use of computer programs teaching quantum chemistry // Sviridov readings. Iss 4. Minsk, 2008. P. 326—331.

The authors of this article monitor students' susceptibility to the use of electronic means of education. The analysis of the progress achieved by the students who study «quantum mechanics and quantum chemistry» course has led to a conclusion that computer assisted learning helps to acquire the material as the symbiosis of theoretical and practical knowledge. The results of the research show that working out modern electronic teaching aids (ETA) is an important component in the methodical organization of teaching the disciplines requiring difficult calculations. ETA allow the students to intensify processes of knowledge perception, mastering and application in the further professional activities.

Borovskikh T. A. Forming pupils cognitive strategies as the base of individualization in the process of teaching chemistry at school // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 332—337.

School teaching in chemistry pursues two aims, namely, to provide pupils with chemical knowledge (educational aims) and to favor their upbringing and development. It was established that the best pupils are those who have the best skills and abilities (strategies) to understand the content of teaching process. These pupils know how they should learn (possess metacognitive skills). A special attention should be given to the latter aim by means of using the technology of individualized school teaching. Just forming cognitive strategies of school teaching in chemistry (thinking-teaching) allows one to consider and develop individual facilities of pupils as much as possible.

Borunova E. Organizing assessment in teaching chemistry in the European Union countries // Sviridov readings. Iss. 4. Minsk, 2008. P. 338—342.

The analysis of content, demands and forms of pupil knowledge evaluation in EU countries is presented. It is revealed that the standardized testing is the most important and prevalent form of the knowledge control at the entrance exams at the institutes of higher education in most countries. The possibility and effectiveness of knowledge control at the usage of such forms as experimental tasks and scientific research projects has also been shown. It is underlined that the experience of the EU countries in the pupil knowledge control is especially important in connection with the joining of CIS countries to Bologna Process.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5

I. ХИМИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАКРО-, МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Семченко А. В., Гайшун В. Е., Сидский В. В. Применение золь-гель метода для синтеза магнитных наноструктур	9
Шадрина В. И., Башмаков И. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Капуцкий Ф. Н. Упорядоченные сетчатые пленки на основе карбоксилированной нитроцеллюлозы	15
Кушель Д. И., Брич М. А., Красовская Л. И. Молекулярно-динамическое исследование процессов взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами углерода	20
Пичугина Д. А., Белецкая А. В., Шестаков А. Ф., Кузьменко Н. Е. Квантовая химия нанокластеров золота	26
Филимоненко Д. С., Кокиц А. Н., Ясинский В. М. Исследование периодически структурированных тонких пленок золота методом сканирующей зондовой микроскопии	32
Салыщиз О. И., Орехова С. Е. Кинетика фазообразования в системе $MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$	38
Мусская О. Н., Кулак А. И., Лесникович Л. А., Крутько В. К., Трофимова И. В. Влияние трикальцийфосфата на свойства биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита	43
Уласевич С. А., Скорб Е. В., Антоновская Л. И., Белясова Н. А., Свиридов Д. В. Бактерицидные свойства пленочных фотокатализаторов на основе наноструктурного диоксида титана	50
Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Жукова И. Л. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов	55
Трусова Е. Е., Бобкова Н. М., Гурин В. С. Хромофорные комплексы в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана	60
Скорб Е. В., Щукин Д. Г., Свиридов Д. В. Многофункциональные покрытия на основе диоксида титана	67
Мычко Д. И., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф., Боборики Н. Е. Структурные особенности и газочувствительные свойства систем на основе индивидуальных и смешанных оксидов индия, галлия и алюминия	72
Лубинский Н. Н., Башкиров Л. А., Шевченко С. В., Петров Г. С., Сушкевич А. В. Кристаллическая структура, электропроводность, термоЭДС, ИК-спектры кобальтитов-галлатов $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$	78

Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Синтез и исследование фазовых превращений композита $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ при термообработке	86
Горичев И. Г., Забенькина Е. О., Изотов А. Д. Закономерности адсорбции оксиэтилендифосфоновой кислоты на магнетите	92
Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я., Лубинский Н. Н., Слонская С. В. Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ферритов $\text{Sr}_{0,75-3x/4}\text{Ca}_{0,25-x/4}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	100
Клындюк А. И., Чижова Е. А., Красуцкая Н. С., Сазанович Н. В. Термоэлектрические свойства слоистых оксидов семейств бронзы и перовскита	106
Усенко А. Е., Юхневич А. В. Формирование микро- и нанорельефа поверхности (001) монокристаллического кремния при травлении водными растворами КОН	113
Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и строение новых комплексных соединений палладия(II) с N-замещенными тетразолами	119
Богданова В. В., Кобец О. И. Модифицирование металлофосфатных водных дисперсий для повышения эффективности при тушении торфа	125
Хаданович А. В., Свириденко В. Г., Дроздова Н. И., Пролесковский Ю. А. Аналитическое определение коэффициентов селективности поглощения тяжелых металлов и кальция почвами	133
Дудкина Е. Н., Ашмянская Е. И., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. Осушающая способность сульфата меди(II) и термическая устойчивость его моногидрата	137
Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Гресь А. Т., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Желдакова Р. А., Шадыро О. И. Биоактивные комплексы Co(II) , Ni(II) и Zn(II) с производными серосодержащих дифенолов	142
Гресь А. Т., Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Азарко И. И., Желдакова Р. А., Шадыро О. И. Комплексообразование Mn(II) и Fe(II) с производными аминифенолов и серосодержащих дифенолов	149
Мосалкова А. П., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов	156
Мосалкова А. П., Богатилов А. Н., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. Синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-аминотетразолами	162
Богатилов А. Н., Гапоник П. Н., Лавренова Л. Г. Молекулярные ферромагнетики на основе координационных соединений Cu(II) , Ni(II) , Co(II) с 1-монозамещенными тетразолами	169
Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Дегтярик М. М., Ефимов В. В. Изучение структуры комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом методом нейтронной дифракции	175
Кекало Е. А., Михайловский С. В., Трифонов С. А., Жавнерко Г. К., Малыгин А. А., Агабеков В. Е. Мультислои Fe_3O_4 /полиэлектrolит на пористых матрицах	181
Мечковский С. А., Гайшун В. Е., Радкевич Т. И., Санкевич Н. А., Трифонова А. Н. Эффекты надмолекулярных структурных образований в ионообменных и хроматографических процессах	187

<i>Барбин Н. М.</i> Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на платиновом электроде в расплавленной щелочи.....	193
<i>Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М.</i> Получение PbO_2 — SnO_2 -анодов и их применение для электрохимического синтеза озона	199
<i>Кобец А. В., Воробьева Т. Н., Шумский Д. В.</i> Состав, структура и свойства наноструктурированных пленок на основе соединений Sn(II) , полученных из органо-водных золей	204
<i>Боричевский А. И., Голуб Н. М.</i> Анализ реакций гидролиза диоксициклоалканов методами квантовой химии.....	214
<i>Байрачная Т. Н., Ведь М. В., Сахненко Н. Д.</i> Электроосаждение функциональных покрытий сплавами кобальт—вольфрам и никель—вольфрам.....	222

II. ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

<i>Чернобельская Г. М.</i> Современные проблемы методики обучения химии в условиях модернизации образования в России	231
<i>Малашонок И. Е., Курило И. И.</i> О применении инновационных технологий в процессе обучения студентов I курса химико-технологических специальностей	237
<i>Кудырко Т. Г., Мальевская Е. В.</i> Проблемы и перспективы использования информационных технологий в химическом образовании	239
<i>Салицкайте-Буникене Л., Тауткус С.</i> Организация подготовки специалистов в области современных технологий на химическом факультете Вильнюсского университета.....	246
<i>Хвалюк В. Н., Сергеева О. В.</i> Проблема выживаемости знаний в контексте идеи преемственности в химическом образовании.....	251
<i>Шалашова М. М.</i> Проблема измерения компетентности выпускников педагогических вузов	258
<i>Матулис Виталий Э., Матулис Вадим Э., Ивашкевич О. А.</i> Прикладная квантовая химия для студентов вузов	263
<i>Мычко Д. И., Цобкало Ж. А., Трус Н. И.</i> Теоретическая модель развития исследовательской культуры учащихся в системе средняя школа — вуз	269
<i>Халецкий В. А.</i> Химическое образование для студентов инженерных специальностей: организация и анализ результатов	275
<i>Круль Л. П., Якимцова Л. Б.</i> Развитие обучающе-исследовательского принципа на кафедре высокомолекулярных соединений БГУ.....	282
<i>Свириденко В. Г., Пролесковский Ю. А., Дроздова Н. И., Корытко О. В., Хаданович А. В.</i> Преемственность при изучении блока «Окислительно-восстановительные процессы» в системе химического образования	287
<i>Каратаева Т. П.</i> Из опыта активизации познавательной деятельности студентов.....	291
<i>Ламанаускас В., Вилконис Р.</i> Педагогическая значимость и возможности использования обучающе-образовательной платформы дополненной реальности при обучении химии	296
<i>Окольников Ф. Б.</i> Интегративный химический эксперимент в средней школе	301

<i>Жикина И., Портянская И.</i> Использование возможностей инфо-коммуникационных технологий в методике преподавания химии	307
<i>Корнилаев С. В.</i> Обучение школьников химии с учетом особенностей пола учащихся.....	312
<i>Розновская О. В.</i> Интегративный подход к созданию курсов по выбору и факультативных курсов по химии	316
<i>Городишенина Е. Б.</i> Реализация преемственности при изучении предметов естественно-научного цикла в курсе средней школы	321
<i>Голуб Н. М., Боричевский А. И.</i> Использование компьютерных программ в преподавании квантовой химии	326
<i>Боровских Т. А.</i> Формирование когнитивных стратегий у учащихся — основа индивидуализации процесса обучения химии в школе.....	332
<i>Борунова Е. Б.</i> Об организации контроля знаний, умений и навыков школьников по химии в странах Европейского Союза	338
Рефераты	343
Abstracts	362

Научное издание
**СВИРИДОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ**

Сборник статей

Выпуск 4

В авторской редакции

Технический редактор *Г. М. Романчук*

Корректор *С. П. Гринкевич*

Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Ответственный за выпуск *А. Г. Купцова*

Подписано в печать 02.12.2008. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.

Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 30,64.

Уч.-изд. л. 30,59. Тираж 150 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.

ЛИ № 02330/0056804 от 02.03.2004.

220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.

220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.