

$$m_0 = \frac{M_s a^3}{\mu_b 4\pi}, \quad (3)$$

где n — количество молекул MeFe_2O_4 в элементарной ячейке. В случае ферритов со структурой шпинели $n = 8$. На рис. 2 приведена концентрационная зависимость молярного магнитного момента m_0/μ_B . С увеличением концентрации диамагнитных ионов Ga^{3+} индукция насыщения, а также m_0 возрастают, достигая максимума, и потом начинают уменьшаться. Такое поведение m_0 объясняется обычной теорией Нееля. Магнитный момент тетраэдрической подрешетки уменьшается при замене ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} , а так как результирующий m_0 равен разности магнитных моментов подрешеток, то он будет возрастать. Снижение m_0 при больших концентрациях ионов Ga^{3+} ($x > 0,5$) связано с уменьшением энергии обменного взаимодействия, о чем можно судить по поведению температуры Кюри. При $x = 1,375$ $m_0 = 0$, затем наблюдается некоторое увеличение молярного момента (что не предсказано теорией Нееля), достигающего максимума при $x = 1,625$. Такое поведение может быть связано с наличием суперпарамагнетизма. Для составов с $x = 1,5, 1,625, 1,750, 1,875$ не существует насыщения в полях, в которых спонтанно намагниченные вещества насыщаются.

Таким образом, в исследованной системе мы имеем резкое изменение магнитных свойств при небольшом изменении характеристик решетки, что способствует выявлению влияния магнитного состояния на немагнитные свойства, в частности диэлектрические.

Список литературы

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов.— М., 1979.
2. Данилькевич М. И., Леонтьев А. В., Сиссе А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, физ., мат. и мех., 1984, № 3, с. 17.
3. Башкиров Ш. Ш., Исханов Р. А., Либерман А. Б.— Украинский физический журнал, 1976, т. 21, № 4, с. 543.
4. Башкиров Ш. Ш., Исханов Р. А., Либерман А. Б., Синявский В. И., Мамалуй Ю. А., Ефимова Н. Н.— ФТТ, 1976, т. 18, № 9, с. 2565.
5. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов.— М., 1976, т. 1.

Поступила в редакцию 15.01.85.

УДК 535.34; 541.49

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. КОМЯК,
А. И. СЕРАФИМОВИЧ, Е. Ф. ТИТКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕКСАГИДРАТА УРАНИЛНИТРАТА ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Большинство реакций для соединений уранила в неводных растворителях протекает по донорно-акцепторному механизму и обусловлено переносом электронной плотности от молекулы донора (растворитель) к молекуле акцептора (ион уранила), т. е. растворитель является не только средой, но и реагентом. Роль растворителя, однако, столь сложна и неоднозначна, что еще не создана общая теория для описания поведения растворителя в химических реакциях. В общем случае взаимодействие между растворителем и растворенным веществом определяется рядом специфических (координация, образование водородных связей и т. д.) и неспецифических (электростатические) факторов. В целом довольно трудно распознать то свойство растворителя, которое оказывает главенствующее влияние на протекание реакции и определяет характер этого влияния на систему.

В настоящей работе на основе изучения спектров поглощения в видимой области гексагидрата уранилнитрата исследована зависимость

спектров поглощения иона уранила от физических (диэлектрическая проницаемость ϵ , дипольный момент μ) и эмпирического (DN) параметров растворителей.

Следует отметить, что попытки установить взаимосвязь параметров спектров поглощения иона уранила со свойствами растворителей предпринимались неоднократно [1], однако до настоящего времени они практически оказались безуспешными. Было лишь замечено, что замена растворителей оказывает гораздо большее влияние на интенсивность и ширину полос, чем на их смещение. Причина этого, вероятно, в том, что очень трудно отделить эффекты прямой координации центрального иона молекулами растворителя от общего влияния растворителя. Для описания влияния растворителя нами поэтому, кроме чисто физических параметров, использован эмпирический параметр, характеризующий растворитель, донорное число по Гутману. Выбор этого параметра основан на том, что донорная способность по Гутману — легко экспериментально определяемое молекулярное свойство растворителя, которое отражает суммарную величину донорно-акцепторных взаимодействий в изучаемой системе, и для многих органических растворителей по отношению к хлориду сурьмы (V) как акцептору достаточно точно измерена многими исследователями [2, 3]. В связи с тем, что донорная способность включает в себя как диполь-дипольные, так и ион-дипольные взаимодействия и даже отражает некоторые стерические особенности молекул растворителя, значение донорной способности можно рассматривать как полуколичественную меру взаимодействия растворителя с растворенным веществом.

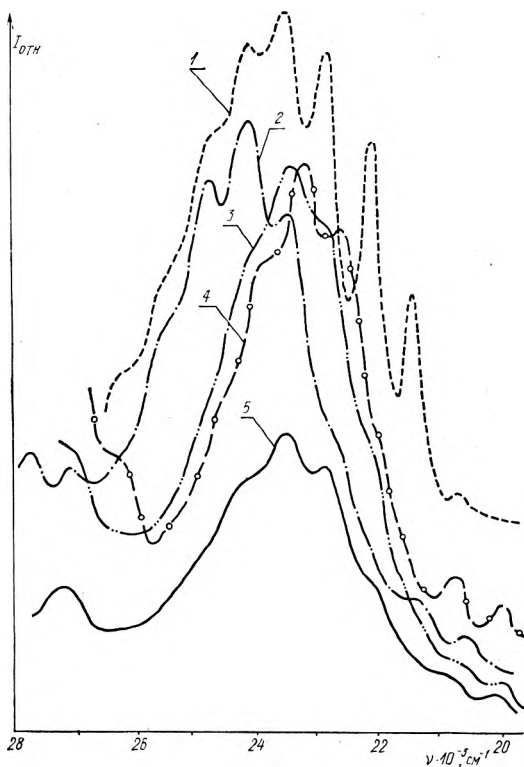


Рис. 1. Спектры поглощения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в растворителях:
1 — ацетонитрил; 2 — вода; 3 — ДМАА; 4 — ДМСО;
5 — ДМФА.

Положение полосы поглощения ν_{0-0} $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в некоторых растворителях

Растворитель	ν_{0-0} , cm^{-1}	DN	ϵ	μ
Ацетонитрил	20720	14,1	37,5	3,5
Ацетон	20700	17,0	20,7	2,7
Вода	20560	18,0	78,5	1,8
ДМФА	20180	26,6	36,7	3,8
ДМАА	20080	27,8	37,8	3,8
ДМСО	20020	29,8	48,9	3,9
ГМФТА	20060	38,8	29,6	5,5

При приготовлении растворов в качестве исходных компонентов использовались: гексагидрат уранилнитрата ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), дважды перекристаллизованный из водного раствора; органические растворители — ацетонитрил, ацетон, диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметильтриамид фосфорной кислоты (ГМФТА) (все марки «ч»); дистиллированная вода. Растворы готовились концентрацией 0,5 моль/л. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Specord M-40.

На рис. 1 показаны спектры $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в перечисленных растворителях, а в таблице — параметры, характеризующие растворители, и частота 0-0 перехода в ионе уранила (за частоту 0-0 перехода принят максимум первой длинноволновой полосы поглощения) в этих растворителях. Из анализа приведенных в таблице результатов видно, что изменение частоты 0-0 перехода хорошо коррелирует со значением донорной способности и значительно хуже — со значениями диэлектрической проницаемости и дипольными моментами растворителей.

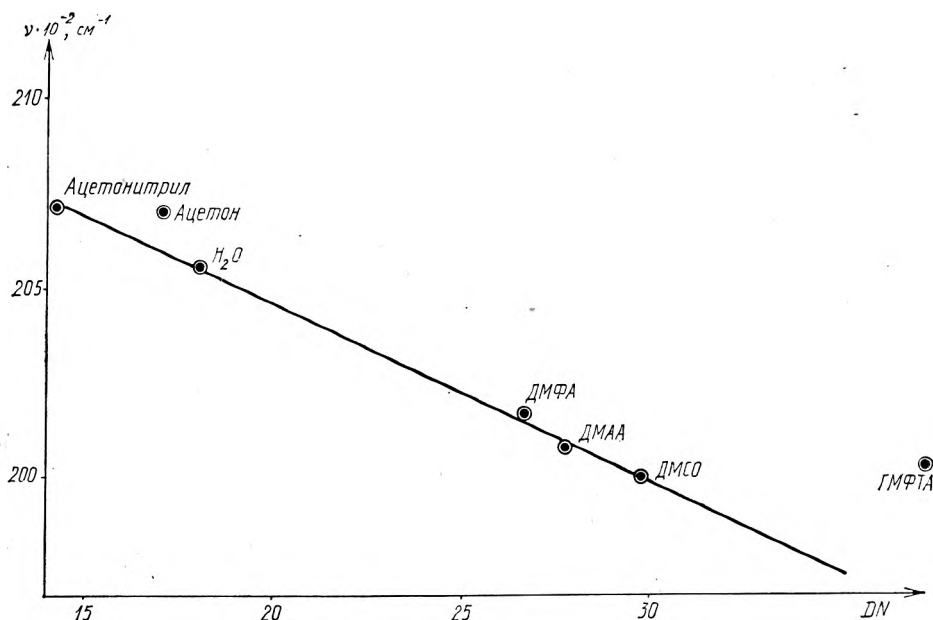


Рис. 2. Зависимость положения полосы 0-0 перехода в ионе уранила от донорного числа растворителя

Связь между положением полосы 0-0 перехода и донорным числом растворителя изображена на рис. 2. Наблюдается практически линейная зависимость между величиной донорной способности растворителя и частотой 0-0 перехода в ионе уранила. Наблюдаемое отклонение для ацетона, по-видимому, можно объяснить тем, что при растворении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне происходит замещение молекул воды лишь во внешней сфере координации (частота ν_{0-0} в ацетоне близка к частоте ν_{0-0} в дигидрате уранилнитрата). Для ГМФТА нарушение линейности может быть вызвано стерическими факторами, так как молекулы его очень велики. На координацию растворителя и стабильность сольватных комплексов, образуемых металлом с другими лигандами в растворе, в общем случае существенное влияние оказывают, помимо донорных свойств растворителя, также и стерические условия [4].

Из других особенностей спектров поглощения следует отметить, что наиболее разрешенные на полосы спектры получаются в ацетоне и ацетонитриле (то же наблюдается и для таких растворителей, как метилэтилкетон, нитрометан, бензонитрил) и значительно хуже разрешенные —

для ДМФА, ДМАА и ДМСО. Если проанализировать отмеченные различия в спектрах и сравнить их со значениями донорных чисел растворителей (см. таблицу, а также [2, 3]), видим, что спектры с хорошим разрешением получаются в растворителях с $DN < DN_{H_2O} = 18$ и значительно более худшими — в растворителях с большими донорными числами. Кроме указанного, следует отметить еще одно различие в спектрах, коррелирующее с донорными числами: максимум поглощения в растворителях с $DN \geq 18$ приходится на шестую полосу, а для растворителей с $DN < 18$ — на пятую.

Полученные результаты в целом можно интерпретировать увеличением взаимодействия между ионом уранила и растворителем по мере увеличения донорной способности растворителя.

Хотя некоторыми авторами, как указано в работе [4], дается критика концепции донорной способности из-за того, что в ней не учитываются: а) вклад в величину — ΔH энтропийного члена; б) стерические факторы, имеющие особое значение при взаимодействии больших молекул растворителя и малых ионов металла; в) неэквивалентность молекул растворителя, связанных силами различной прочности с ионом комплексообразователя. Однако в нашем случае величина донорной способности растворителя хорошо согласуется с наблюдаемыми изменениями в спектрах поглощения иона уранила в растворителях различной природы.

Список литературы

1. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила.— М., 1968.
2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М., 1971, с. 12.
3. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.— Л., 1978, с. 293.
4. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах.— М., 1984, с. 183.

Поступила в редакцию 18.01.85.

УДК 514.822 : 530.1

А. И. ТИМОЩЕНКО

О ТЕНЗОРНОЙ ФОРМУЛИРОВКЕ ЗАКОНОВ СОХРАНЕНИЯ

Тензорная формулировка законов сохранения может быть дана в рамках теорий поля в пространстве Минковского [1] и в различного рода биметрических и тетрадных теориях гравитации [2, 3]. При этом возникает проблема одновременного геометрического описания плоской, $\gamma_{\mu\nu}$, и римановой, $g_{\mu\nu}$, метрик. Для ее решения в [1] развивается концепция «эффективного» риманова пространства-времени. В [2, 3] производится попытка построить взаимно-однозначное отображение псевдориманова пространства на пространство Минковского. Однако риманово многообразие нельзя покрыть одной картой, поэтому такого взаимно однозначного отображения в принципе не существует.

Для решения данной проблемы в работе используются понятия внутренней и внешней связностей [4]. На римановых многообразиях внешней является связность, порождаемая метрикой $g_{\mu\nu}$ (символы Кристоффеля). Дифференцируемые распределения в пространстве расслоения будут давать внутренние связности. Поскольку преобразования $P^{\lambda'}_{\lambda}$ и $P^{\mu}_{\mu'}$ всевозможных систем референции образуют структурную группу Ли касательного расслоения, то

$$\tilde{\Gamma}^{\lambda}_{\mu\nu} = P^{\lambda}_{\alpha} P^{\bar{\alpha}}_{\mu\nu} \quad (1)$$

будет в данном случае внутренней связностью. Если выделенная чертой над индексом система референции (СР), в дальнейшем называемая