

при образовании кобальтового покрытия является состав комплексов в растворе проявителя. По-видимому, наиболее благоприятные условия для образования таких комплексов создаются в растворе, содержащем аммиак и ионы этилендиаминтетрауксусной кислоты. Образованию смешаннолигандных комплексов, по-видимому, способствует также введение в проявитель пирофосфата натрия, буры и др.

Из приведенных данных следует, что плотность регалогенированного серебряного изображения после обработки в кобальтовых ФП может возрастать как за счет увеличения дисперсности серебра, образующегося при восстановлении бромидов серебра в ФП, так и за счет осаждения кобальта. Серебро изображения обладает каталитической активностью, обеспечивающей последующее осаждение кобальта на него, только в растворах, содержащих сложные смешаннолигандные комплексы кобальта с аммиаком. При этом наблюдается значительный прирост оптической плотности изображения за счет осажденного кобальта, а также увеличение светочувствительности исходного галогеносеребряного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В.— В кн.: Несеребряные фотографические процессы.— Л., 1984 г., с. 242.
2. Свиридов В. В., Сташенков В. Д., Капариха А. В., Рогач А. П., Браницкий Г. А.— Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 151.
3. Свиридов В. В., Сташенков В. Д., Капариха А. В., Рогач А. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений.— Оpubл. в БИ, 1979, № 29.
4. Ажар Г. В., Браницкий Г. А., Гаевская Т. В., Свиридов В. В., Цыбульская Л. С., Гершенович А. И., Стефанович В. В. А. с. 1029128 (СССР). Никелевый борогидридный проявитель для галогеносеребряных материалов.— Оpubл. в БИ, 1983, № 26.
5. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А., Моисеев В. П., Иванов М. В. Физико-химические основы химического кобальтирования.— М., 1974.
6. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Рогач Л. П., Луцкина Т. В. А. с. 388662 (СССР). Способ получения фотографических изображений.— Оpubл. в БИ, 1979, № 40.
7. Вальсунене Я. И., Прокопчик А. Ю.— Труды АН ЛитССР. Сер. Б, 1972, т. 1 (68), с. 19.
8. Леонова Т. М., Капариха А. В.— В кн.: Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Черноголовка, 1983., с. 285; Поляков Ю. С., там же, с. 296.
9. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса.— Л., 1973 г., с. 347.

УДК 541.127

С. В. ВЯЗОВКИН, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

О ПРИМЕНЕНИИ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА В ОБРАТНЫХ ЗАДАЧАХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Решение обратной кинетической задачи в рамках неизотермической кинетики предполагает нахождение величин кинетических параметров A , E и вида кинетической функции $f(\alpha)$ из основного уравнения неизотермической кинетики:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha). \quad (1)$$

Существуют два основных метода решения уравнения (1): дифференциальный и интегральный, причем каждый из этих методов представлен несколькими вариантами. Как правило, во всех вариантах как интегрального, так и дифференциального методов решения (1), полученные уравнения сводятся к уравнению прямой. Например, дифференциальный метод [1] основан на использовании уравнения:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{f(\alpha) \cdot dT}\right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

а интегральный метод [2] на уравнении:

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

где $g(\alpha)$ — интегральный вид $f(\alpha)$. Причем, чем лучше кинетическая функция описывает протекающий процесс, тем ближе уравнение (2) или (3) к уравнению прямой. На этом основан, в частности, выбор кинетических функций, т. е. характеристикой адекватности последней является степень линейности зависимостей типа (2) или (3).

Чтобы определить, насколько хорошо полученные экспериментальные данные описываются уравнением прямой, обычно используется коэффициент линейной корреляции. Так, для уравнения:

$$Y = AX + B \quad (4)$$

коэффициент корреляции равен:

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1) S_x S_y}, \quad (5)$$

$$\text{где } S_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}; \quad S_y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1};$$

n — число экспериментальных точек; $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — средние значения x_i и y_i . Таким образом, решение обратной кинетической задачи сводится к выбору кинетической функции, при использовании которой в уравнении типа (2) или (3) получается максимальный коэффициент корреляции $|R|$, и вычислению соответствующих кинетических параметров A и E .

Большинство исследователей, как правило, останавливаются на этом, считая задачу решенной. Однако это не всегда так. Целью нашей статьи является демонстрация более подробной схемы корреляционного анализа, учитывающей малый объем выборки, с которой обычно приходится иметь дело при кинетических исследованиях. Последнее обстоятельство, к сожалению, часто остается неучтенным, хотя оно накладывает специфические черты на решение таких важных вопросов, как значимость каждого полученного коэффициента корреляции и значимость различия между ними.

После того, как рассчитана величина R , встает вопрос о ее статистической значимости. Обычно для выборок большого объема он решается путем сравнения величины

$$t = \frac{|R|}{S_R}, \quad (6)$$

где

$$S_R = \frac{1 - R^2}{\sqrt{n-1}}, \quad (7)$$

с величиной табличного t -значения распределения Стьюдента (t_p). В случае $t > t_p$ величина R статистически значима. Однако подобная проверка не является корректной в случае малых объемов выборки. Причиной этого является то, что формула (6) следует из нормального распределения коэффициента корреляции, в случае же малых выборок распределение R сильно отличается от нормального [3] и формула (6) неприменима. Поэтому для проверки значимости R следует использовать табличные значения критических величин R^0 , которые имеются, например, в [4].

Так, к примеру, если коэффициент корреляции R , рассчитанный по десяти экспериментальным точкам, будет $R = 0,6000$, то при использовании формулы (6) он оказывается значимым, так как $t = 2,81$ больше табличного значения $t_8 = 2,31$. Однако данное значение коэффициента корреляции меньше критического $R^0 = 0,6319$, а значимыми в данном случае будут все $R > R^0$. Данный пример подтверждает невозможность использования формулы (6) при выборках малого объема (< 30).

При работе с выборками малых объемов в корреляционном анализе необходимо использовать нормализующее преобразование Фишера

$$Z = \ln \frac{1+R}{1-R} = \operatorname{arth} R \quad (8)$$

Это преобразование позволяет использовать критерии нормального распределения в корреляционном анализе [3].

После того, как показана значимость R , можно переходить к решению обратной кинетической задачи, т. е. к выбору вида кинетической функции и определению соответствующих кинетических параметров.

Для примера рассмотрим экспериментальные данные по разложению $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в неизотермических условиях при скорости нагрева 5 град/мин [5]. Формальное описание разложения проводится кинетической функцией $g(\alpha) = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$. Результаты корреляционного анализа данных [5] с помощью (3) представлены в таблице.

Сравнительные значения коэффициента корреляции R и T -статистики (9) для различных порядков реакции

Порядок реакции	Коэффициент корреляции	T -статистика
n	R	T
0	0,9869	4,91
0,33	0,9811	4,33
0,50	0,9930	3,96
0,67	0,9946	3,57
1,00	0,9972	2,59
1,50	0,9994	0,27
2,00	0,9995	0

Максимальное значение коэффициента корреляции соответствует кинетической функции с $n=2$. Однако для ответа на вопрос, является ли максимальное значение R достаточным условием выбора кинетической функции, необходимо провести оценку значимости различий коэффициентов корреляции по сравнению с максимальным значением R . Данная оценка основана на статистике вида

$$T = 0,5 |Z_i - Z_{\max}| \cdot \sqrt{N-3}, \quad (9)$$

имеющей распределение Стьюдента с $N-2$ степенями свободы [6]. Z_i — величина (8) — преобразование некоторого R , где i соответствует определенному формальному порядку n . $Z_{\max}$ — величина (8) для $R_{\max}$; N — объем выборки. Различие является значимым в случае, если T больше табличного значения t_p . В приложении к приведенному примеру отметим, что кинетические функции с $n=1,5$ и $2,0$ одинаково хорошо описывают процесс разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — значение T меньше табличного 2,09. Кинетические функции с другими значениями n , приведенными в таблице, должны быть исключены.

Авторами [5] при описании разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ было использовано 17 кинетических функций (включая функции с приведенными в таблице значениями n). Применяв неполную схему корреляционного анализа к уравнению (3) на основе максимального значения R , авторы [5] выбрали модели с формальным порядком реакции $n=1,5$ и $2,0$, хотя они незначимо отличались по величине R от моделей Аврами — Ерофеева (A_m) [7] с различной величиной m и модели Мампеля [8]. Следует отметить, что возникновение подобной неоднозначности характерно при использовании корреляционного анализа для решения обратной кинетической задачи. Этот факт есть следствие очень низкой чувствительности коэффи-

циента корреляции к виду кинетической функции, что графически можно проиллюстрировать очень пологой зависимостью R от n . Чем более пологой эта зависимость, тем более широкий интервал значений формального порядка реакции n будет давать такие значения R , которые значимо не отличаются от $R_{\max}$. Таким образом, решение обратной кинетической задачи становится неоднозначным. Попытаться избавиться от подобной неоднозначности можно путем использования более чувствительных расчетных процедур, например, нелинейного регрессионного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Achar B. N. N., Brindley G. W., Sharp J. H.—Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, 1966, v. 1, p. 67.
2. Coats A. W., Redfern J. P.,—Nature, 1964, v. 201, p. 68.
3. Фишер Р. Статистические методы для исследователей.—М., 1958.
4. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики.—М., 1965.
5. Fong P. H., Chen D. T. Y.—Thermochim. Acta, 1977, v. 18, p. 273.
6. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке.—М., 1980, т. 1.
7. Ерофеев Б. В.—Докл. АН СССР, 1946, т. 52, с. 511.
8. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ.—М., 1969.

УДК 541.11

А. С. СКОРОПАНОВ, В. Ф. СКУМС,
С. А. АЛЬФЕР, А. А. ВЕЧЕР, Б. О. ФИЛОНОВ

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Взаимодействие GeTe и Sb_2Te_3 в соотношениях 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 ведет к образованию по перитектическим реакциям трех промежуточных фаз, характеризующихся полупроводниковым типом проводимости [1, 2]. Практическое использование этих материалов требует всестороннего знания их физико-химических, в частности теплофизических, свойств, одной из важнейших характеристик которых является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Вместе с тем такая информация дает представление об особенностях межчастичного взаимодействия в веществах, однако для халькогенидных материалов данные по их ТКЛР представлены в литературе явно недостаточно.

В настоящей работе сообщаются результаты изучения термического расширения поликристаллических образцов тройных соединений системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$: GeSb_4Te_7 , GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Отметим, что ТКЛР бинарных соединений этой системы ранее определялись рядом авторов [3—6].

Исследование теплового расширения материалов проводилось нами с помощью модифицированного варианта автоматического кварцевого дилатометра типа ДКВ-5А: внутрь нагревательного устройства с измерительной ячейки мы помещали кварцевую трубку, в которую непрерывно подавали аргон со скоростью 2—3 л/мин, создавая вокруг образца инертную среду. Определение ТКЛР проводилось при скорости нагрева веществ в 1,5 К/мин в температурном интервале 293—425 К и 3,0 К/мин в области температур 425—825 К. Температура образцов контролировалась с помощью хромель-алюмелиевой термопары и цифрового вольтметра В7-21. Обработка экспериментальных данных показала, что относительная погрешность в измерении ТКЛР при заданной надежности 0,95 не превышала 3,5 % для 293—425 К и 2,5% — для более высоких температур.

Теллуриды системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ готовились сплавлением необходимых количеств металлов полупроводниковой чистоты (германий ГПЗ-1, сурьма Су 0000, теллур Те 0000), причем теллур брался в полупроцент-