

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 536.6

ПРЕЦИЗИОННАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ В ИОНХ РАН (КРАТКИЙ ОБЗОР)

© 2020 г. К. С. Гавричев*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: gavrich@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 06.11.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Изложены основные направления исследований и результаты измерений термодинамических свойств неорганических соединений, выполненных сотрудниками ИОНХ РАН, прецизионными калориметрическими методами.

Ключевые слова: неорганические соединения, термодинамика, калориметрия, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X20050098

В научных исследованиях, проводимых в ИОНХ РАН, традиционно используются методы термического анализа, являющиеся составной частью физико-химического анализа. Однако во второй половине XX в. появилась потребность в количественных исследованиях термодинамических свойств получаемых неорганических соединений. В связи с отсутствием серийно выпускаемых установок возникла необходимость в создании калориметрических установок для измерения теплоемкости и энтальпии в широком интервале температур, а также энтальпии образования методами растворения и сжигания. Наиболее активно работы по разработке и изготовлению калориметрических установок, определению методики измерений проводились в лаборатории химической термодинамики, которую в начале семидесятых возглавил д. х. н. (впоследствии член-корреспондент и академик) В.Б. Лазарев (после его кончины в 1994 г. заведующим лабораторией стал чл.-корр. РАН А.Д. Изотов). Сотрудникам лаборатории д. х. н. В.А. Соколову, к. х. н. В.Е. Горбунову, к. х. н. Г.А. Шарпатовой и к. х. н. Н.Е. Шмидт в 70-х гг. удалось создать уникальные по характеристикам адиабатические калориметры для измерений теплоемкости в широком температурном диапазоне. Благодаря этим разработкам удалось получить огромный массив достоверных термодинамических величин, которые были использованы для пополнения отечественных и зарубежных баз данных.

Отличительными особенностями адиабатического калориметра для измерения низкотемпературной теплоемкости (5–340 К) конструкции В.Е. Горбунова (1972 г.) были малый объем изме-

ряемого вещества ($< 3 \text{ см}^3$) и высокая точность получаемых данных (ошибки измерения теплоемкости $\sim 0.2\%$). В дальнейшем прибор был усовершенствован с участием к. х. н. В.М. Гуревича (ИЭМ АН СССР) и сотрудника лаборатории К.С. Гавричева. В результате объем измеряемого вещества был уменьшен до 1 см^3 , а ошибка измерений — до 0.1% [1]. Достигнутый результат превосходил возможности используемых в то время калориметрических установок в ведущих научных центрах. Так, в университете штата Мичиган (Энн Эрбор, США) под руководством известного ученого проф. Э.Ф. Веструма (E.F. Westrum, Jr.) были созданы адиабатические калориметры с сопоставимой точностью, но более чем на порядок большим объемом [2]. С помощью адиабатических калориметров сотрудниками группы выполнено значительное количество прецизионных исследований низкотемпературной теплоемкости различных групп неорганических соединений со сложными анионами: тетрагидридоборатов, -алюминатов и -галлатов щелочных металлов; тетрафтороборатов, гексафторфосфатов и гексафторарсенатов щелочных металлов; перхлоратов, перброматов и периодатов щелочных и щелочноземельных металлов; ряда сульфатов и карбонатов. Данные по термодинамическим свойствам этих соединений были опубликованы более чем в 30 статьях [3–5] и обобщены в обзоре [6]. Изучение гидридов, так же как и последующие исследования пергалогенатов, потребовало разработки специальных методик работы с этими химически активными и гигроскопичными веществами. Калориметрическое изучение перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов позволило впервые получить

сведения о температурных зависимостях теплоемкости и термодинамических функций этих веществ, активно используемых в препаративной химии и на практике.

Одним из основных направлений исследований в области низкотемпературной калориметрии было и остается изучение оксидов, начатое в 1981 г. исследованиями оксида висмута [7] и купрата лантана La_2CuO_4 [8], поскольку термодинамические величины для ряда оксидов являются базовыми для оценки свойств более сложных соединений, а сами оксиды активно используются при создании новых материалов. Активный всплеск исследований термических и термодинамических свойств оксидов произошел после открытия в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости. Сотрудники института имели к тому времени большой материал по синтезу и исследованию оксидов, имеющих металлический тип проводимости, который был открыт еще в 1979 г. В.Б. Лазаревым и д. х. н. И.С. Шаплыгиным (диплом об открытии № 197), что помогло в дальнейших исследованиях. Термодинамике сложных оксидов со сверхпроводящими свойствами был посвящен большой цикл статей, среди которых можно выделить обобщающие публикации [9, 10].

В лаборатории термодинамических основ неорганического материаловедения, руководимой В.Б. Лазаревым, интенсивно исследовали свойства полупроводниковых соединений. Изучение термодинамических свойств полупроводников состава A^2B_2^5 [11], A_2^3B_3^6 [12], A^2B^6 [13], A^3B^6 [14] позволило получить надежные результаты для последующих расчетов с использованием баз данных.

Следует упомянуть ряд работ, направленных на изучение теплоемкости и оценку остаточной энтропии аморфных сплавов, выполненных совместно с коллегами из ЦНИИЧермет и ИМЕТ РАН [15], в которых показано, что аморфные металлы, в отличие от оксидных стекол, характеризуются незначительной остаточной энтропией.

Детальное исследование термодинамических свойств (энтальпий образования и температурных зависимостей теплоемкости) всех известных к тому времени модификаций нитрида бора (гексагональной, ромбической, вюрцитной, алмазоподобной и турбостратной) [16], выполненное совместно с д. х. н. В.Л. Соложенко (Институт проблем материаловедения НАН Украины) и д. х. н. В.Я. Леонидовым (ОИВТ РАН), показало, что, в отличие от углерода, у которого более стабилен графит, наиболее стабильной модификацией при нормальных температурах и давлениях является кубический BN [17].

Исследование термодинамических свойств ди- и тригалогенидов лантаноидов, проведенное совместно с д. х. н. В.С. Иоришем и П.И. Толмач

(ИВТ АН СССР), позволило не только определить термодинамические функции, но и провести модельный расчет параметров электронного спектра из температурной зависимости аномалии Шоттки, наличие которой определяется штарковским расщеплением электронных уровней под действием кристаллического поля [18].

Синтез и изучение координационных соединений широко проводятся в ИОНХ РАН. В последнее время значительно расширились области их применения, в связи с чем возникла потребность в достоверных термических и термодинамических свойствах, необходимых для оценки процессов получения новых пленочных материалов методами MOCVD и термолиза. Исследования термодинамических свойств комплексных соединений были начаты еще в 1979 г. [19] и продолжают в настоящее время [20].

Расчетные методы активно используются в геохимии при прогнозировании процессов, протекающих в природе. Для таких расчетов необходимы достоверные данные по термодинамическим свойствам минералов, в связи с этим в ИОНХ РАН совместно с ГЕОХИ РАН в течение почти 40 лет проводятся исследования теплоемкости различных образцов природного происхождения и синтезированных в лабораториях. Этот цикл работ насчитывает более 20 статей, в которых описаны свойства различных минералов земного [21, 22] и внеземного происхождения [23].

Наряду с экспериментальными исследованиями термодинамических свойств сотрудники ИОНХ выполняли исследования по моделированию теплоемкости и установлению взаимосвязи термодинамических свойств с параметрами колебательного спектра соединений. Разработана аддитивная схема оценки частот решеточных колебаний соединений со сложными ионами с использованием теорий Дебая и Эйнштейна, описывающих различные виды колебаний (трансляционные, крутильные и внутриионные) с соответствующими степенями свободы [6]. По инициативе чл.-корр. РАН А.Д. Изотова были проведены исследования и создана модель описания температурной зависимости теплоемкости с помощью фрактального подхода [24, 25]. Эта модель позволяет оценить размерность кристаллической решетки из данных по теплоемкости.

После образования в 2004 г. в структуре ИОНХ РАН лаборатории термического анализа и калориметрии (зав. лаб. д. х. н. К.С. Гавричев) ее сотрудники продолжили систематические исследования свойств неорганических веществ, перспективных для создания новых материалов, в широком температурном диапазоне от “гелиевых” температур до 1700 К. Для изучения термических и термодинамических свойств ис-

пользуются различные калориметрические методы: адиабатическая калориметрия (БКТ-3, ТЕРМИС), релаксационная калориметрия (PPMS-9, Quantum Design), метод сброса (дроп-калориметрия, SETARAM HTC1800/DSC2000K) и дифференциальная сканирующая калориметрия (NETZSCH STA 449 F1 Jupiter). Необходимо отметить, что использование взаимодополняющих калориметрических методов значительно увеличивает достоверность получаемых результатов.

Основными объектами систематических исследований сотрудников лаборатории являются соединения лантаноидов, которые из-за особенностей электронного строения (заполнение внутреннего f -уровня) имеют ряд специфических свойств: уменьшение радиуса при увеличении атомного веса ("лантаноидное сжатие"), люминесцентные свойства, аномальная теплоемкость парамагнитных соединений, магнитные фазовые переходы в области самых низких температур, Ян-Теллеровское превращение у некоторых соединений и др. Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) – ортофосфаты (REPO_4) [26, 27], ортованадаты (REVO_4) [28, 29], ортониобаты (RENbO_4) [30, 31] и цирконаты ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$) [32] – характеризуются высокими температурами плавления и химической стойкостью, в связи с чем они активно используются на практике. Значительное внимание при изучении соединений лантаноидов было уделено исследованию их фазовых переходов [33]. Начиная с 2018 г. в рамках проекта РНФ проводятся исследования термических и термодинамических свойств, а также параметров кристаллической решетки ортотанталатов (RETaO_4) и гафнатов РЗЭ ($\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) – перспективных термобарьерных материалов [34, 35] – в области температур от 4 до 1200 К.

Данный краткий обзор содержит описание лишь незначительной части исследований, выполненных в течение почти 50 лет, поскольку общий список изученных веществ превышает 300 названий, а количество журнальных публикаций по результатам научных работ сотрудников ИОНХ РАН в области прецизионной калориметрии составляет более 270 статей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Хочется выразить искреннюю благодарность коллегам из ИОНХ РАН и других организаций, институтов и университетов за участие в проведенных исследованиях, квалифицированное обсуждение полученных результатов и содействие. Особенно хочется выделить сотрудников Московского, Санкт-Петербургского и Нижегородского государственных университетов, Института геохимии и аналитической

химии РАН, Объединенного института высоких температур РАН, ЦНИИЧермета, Института химии силикатов РАН, Института неорганической химии СО РАН, Университета Кальяри (Италия), Университета Фрайбурга (Германия), Университета Вены (Австрия) Института неорганической химии и электрохимии НАН Грузии, Института проблем материаловедения НАН Украины.

Проводимые в ИОНХ РАН исследования термодинамических свойств неорганических соединений, перспективных для создания новых материалов, были поддержаны российскими и зарубежными фондами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (грант № 18-13-00025) за финансирование научных исследований ортотанталатов и гафнатов лантаноидов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbunov V.E., Gurevich V.M., Gavrichev K.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1982. V. 56. № 1. P. 235. [Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.]
2. Westrum E.F., Jr., Essene E.J., Perkins D. III. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 57. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(79\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90083-1)
3. Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Sharpataya G.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 10. P. 1537. [Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Шарпатая Г.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 10. С. 2678.]
4. Lazarev V.B., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 865. <https://doi.org/10.1007/BF01979418>
5. Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Smagin A.A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 73. № 1. P. 71. <https://doi.org/10.1023/A:1025125306291>
6. Gavrichev K.S. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S88. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008888.25890.51>
7. Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Sarakhov O.A., Lazarev V.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 21. № 2. P. 546. [Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Сарахов О.А., Лазарев В.Б. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 546.]
8. Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Sharpataya G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. № 2. P. 237. [Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Шарпатая Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 547.]
9. Lazarev V.B., Gavrichev K.S., Greenberg J.H. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 10. P. 1341.
10. Lazarev V.B., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E. et al. // Thermochim. Acta. 1991. V. 174. P. 27. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80151-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80151-8)

11. *Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Golushina L.N. et al.* // Inorg. Mater. 1993. V. 29. № 8. P. 929. [Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 8. С. 1054.]
12. *Tyurin A.V., Gavrichev K.S., Golushina L.N. et al.* // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 11. P. 1139. [Тюрин А.В., Гавричев К.С., Голушина Л.Н. и др. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 11. С. 1139.] <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0275-x>
13. *Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Guskov V.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 381. № 2. P. 133. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00694-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00694-3)
14. *Gavrichev K.S., Golushina L.N., Gorbunov V.E. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. 1. P. S100. [Гавричев К.С., Голушина Л.Н., Горбунов В.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 100.]
15. *Gavrichev K.S., Golushina L.N., Gorbunov V.E. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1995. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/12/008>
16. *Gavrichev K.S., Solozhenko V.L., Gorbunov V.E. et al.* // Thermochim. Acta. 1993. V. 217. P. 77. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)85099-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)85099-U)
17. *Solozhenko V.L., Gavrichev K.S.* Thermodynamic properties of boron nitride // Wide band gap electronic materials / Eds. Prelas M.A. et al. NATO ASI Series. 3. High Technology. V. 1. 1995. P. 377.
18. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Iorish V.S.* // J. Therm. Anal. 1988. V. 33. № 3. P. 845. <https://doi.org/10.1007/BF02138598>
19. *Sharpataya G.A., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Sokolov V.A.* // Soviet J. Coord. Chem. 1979. V. 5. № 4. P. 580. [Шарпатая Г.А., Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Соколов В.А. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 4. С. 580.]
20. *Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.10.031>
21. *Gurevich V.M., Semenov Yu.V., Aksenova T.L. et al.* // Geokhimiya. 1980. № 5. P. 671. [Гуревич В.М., Семенов Ю.В., Аксенова Т.Л. и др. // Геохимия. 1980. № 5. С. 671.]
22. *Pokrovski G.S., Diakonov I.I., Benezeth P. et al.* // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. № 5. P. 941.
23. *Petaev M.I., Gavrichev K.S., Gurevich V.M. et al.* // Geochem. Int. 1987. № 1. P. 64. [Петаев М.И., Гавричев К.С., Гуревич В.М. и др. // Геохимия. 1987. № 1. С. 64.]
24. *Shebershneva O.V., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Lazarev V.B.* // Inorg. Mater. 1996. V. 32. № 1. P. 28. [Шебершнева О.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 36.]
25. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebershneva O.V.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02529-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02529-4)
26. *Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V. et al.* // Geochem. Int. 2010. V. 48. № 9. P. 932. [Гавричев К.С., Рюмин М.А., Тюрин А.В. и др. // Геохимия. 2010. № 7. С. 1.] <https://doi.org/10.1134/S0016702910090065>
27. *Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2012. V. 535. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.002>
28. *Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Komissarova L.N.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 776. [Гавричев К.С., Рюмин М.А., Тюрин А.В., Комиссарова Л.Н. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 867.] <https://doi.org/10.1134/S0020168510070162>
29. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 18103. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.015>
30. *Nikiforova G., Khoroshilov A., Tyurin A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>
31. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>
32. *Gus'kov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G., Gus'kov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1072. [Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1072.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
33. *Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Nikiforova G.E. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 3. P. 583. [Гавричев К.С., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е. и др. // Рос. хим. журн. 2015. Т. 59. № 1–2. С. 13.] <https://doi.org/10.1134/S1070363217030343>
34. *Gus'kov V.N., Sazonov E.G., Tyurin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1041. [Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 1014.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619080059>
35. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 20733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>