

4. Бричка С.Я., Котел Л. Ю., Приходько Г.П. и др. // Журн. прикл. химии. -2006. -79, вып. 8. -С. 1292—1295.
5. Lamouroux E., Serp P., Kihn Y. et al. // Appl. Catal. A: General. -2007. -323. -P. 162—173.
6. He C., Zhao N., Shi C. et al. // Mater. Lett. -2007. -61, № 27. -P. 4940—4943.
7. Randall L., Wal V., Thomas M. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2277—2289.
8. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. -2006. -8. -С. 1372—1376.
9. Chai S.-P., Zein S.H.S., Mohamed A.R. // Solid State Commun. -2006. -140, № 5. -P. 248—250.
10. Ichioka H., Higashi N., Yamada Y. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -16, № 4-7. -P. 1121—1125.
11. Tsoufis T., Xidas P., Jankovic L. et al. // Ibid. -2007. -16, № 1. -P. 155—160.
12. Xu X., Huang S. // Mater. Lett. -2007. -61, № 21. -P. 4235—4237.
13. Каток К.В., Тьортых В.А., Павленко А. М. та ін. // Магістеріум. -2004. -Вип. 16. -С. 75—78.
14. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // Mater. Chem. Phys. -2006. -96. -P. 396—401.
15. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // J. Therm. Anal. Calor. -2006. -86. -P. 109—114.
16. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Структура и химия поверхности кремнезема / Под ред. П.П. Горбика. -Киев: Наук. думка, 2007.
17. Mathur R.B., Seth S., Lal C. et al. // Carbon. -2007. -45. -P. 132—140.
18. Lee S.H., Alegaonkar P.S., Lee U.-H. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -16, № 2. -P. 326—333.
19. Donato M.G., Galvagno S., Messina G. et al. // Ibid. -2007. -16, № 4-7. -P. 1095—1100.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.09.2007

УДК 54-165

**Е.В. Зиновик**

## ТЕРМОДИНАМИКА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$

Впервые установлена закономерность — отношение энтальпии образования  $\Delta H_{298}^{\circ}$  шпинельных соединений и твердых растворов из элементов к сумме  $\Delta H_{298}^{\circ}$  исходных оксидов с учетом стехиометрических коэффициентов в пределах системы Fe—Mn—Co—O постоянно и равно  $1.0266 \pm 0.008$ , которая позволяет прогнозировать ионный состав и  $\Delta H_{298}^{\circ}$  оксидов. В частности, для нестабильного оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$  найденное значение  $\Delta H_{298}^{\circ}$  составляет  $-609.1$  кДж/моль. С помощью предложенного метода проведен физико-химический анализ твердых растворов системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  и впервые описаны зависимости параметра решетки, магнитного момента и точка Кюри от состава в пределах всей концентрационной области, которые согласуются с экспериментом.

Шпинельные твердые растворы, содержащие металлы с переменной валентностью, благодаря специфической способности формировать свою структуру при различных валентных комбинациях металлов с одновременным участием от двух до нескольких десятков химических элементов, обладают широким изоморфизмом и свойством саморегуляции в отношении фазовой однородности и стехиометрии при неконтролируемых отклонениях от заданного состава, неизбежных в производстве [1]. Это позволяет создавать на их основе функциональные материалы с высокими технико-экономическими показателями [1—3]. Однако реализации их потенциальной возможности удовлетворить запросы многих областей техники препятствует недостаточная изученность многокомпонентных шпинелей, в том чис-

ле и системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ . Имеющиеся в литературе сведения, как правило, ограничены бинарными системами по причине резкого увеличения трудоемкости экспериментальных исследований при усложнении состава. Поэтому актуальны полумпирические методы исследования, позволяющие прогнозировать свойства твердых растворов. В работе [4] нами впервые предложен такой метод, базирующийся на справочных термодинамических характеристиках оксидов. Однако отсутствие данных для некоторых оксидов, например энтальпии образования  $\Delta H_{298}^{\circ}$  нестабильного оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , ограничивает использование указанного метода [5].

Цель работы — создание способа расчета  $\Delta H_{298}^{\circ}$  нестабильного оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и проверка

корректности метода прогнозирования свойств шпинелей на примере физико-химического анализа твердых растворов системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ , который в пределах всей концентрационной области проводится впервые.

Для синтеза образцов применяли керамическую технологию. Исходными составляющими являлись оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  квалификации ч.д.а., которые перемешивали и мололи в водной среде в шаровой мельнице в течение 24 ч. Затем смесь сушили и обжигали на воздухе при 1070 К в течение 8 ч. Из шихты прессовали таблетки, которые затем подвергали окончательному обжигу при 1170—1670 К на воздухе в течение 20 ч и закалке путем быстрого перемещения их при температуре обжига в холодную воду. Для получения однофазных твердых растворов в системах с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  температуру обжига повышали пропорционально увеличению их концентрации. Образцы, содержащие более 50 % мол.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , после синтеза состояли из двух шпинельных фаз. Параметр кристаллической решетки  $a$  одной фазы во всех таких образцах близок к значению  $a$  для чистого оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0.809 нм.). Это свидетельствует об ограниченной растворимости  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в растворах, которая отмечалась и ранее [6, 7].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на аппарате ДРОН-3. Ошибка в определении значения  $a$  не превышала 0.0003 нм. Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения  $\mu$  при 0 К и точки Кюри  $T_c$  не отличались от описанных в работах [8, 9]. Погрешность измерения  $\mu$  не превышала 3 %, а  $T_c$  —  $\pm 2^\circ$ .

На рис. 1 представлены область твердых растворов и возможные [4] химические соединения со структурой шпинели в системе  $\text{Mn—Co—Fe—O}$ . Рис. 2—4 иллюстрируют концентрационные зависимости  $a$  (для тетрагональной структуры  $\bar{a} = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$ ),  $\mu$ ,  $T_c$  однофазных растворов в системах, проходящих внутри этой области. Видно, что в системе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$  они линейны, в системе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  близки к таковым (рис. 2), а в системах  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—CoMn}_2\text{O}_4$  (рис. 3),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$  (рис. 4) носят сложный характер. Для построения диаграмм состав—свойство во всей области растворов воспользуемся методологией, предложенной в работе [4]. При этом экспериментальные данные (рис. 2—4) будут служить критерием корректности полученных результатов.

Согласно [4] прежде всего следует установить реальные химические соединения. Оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,

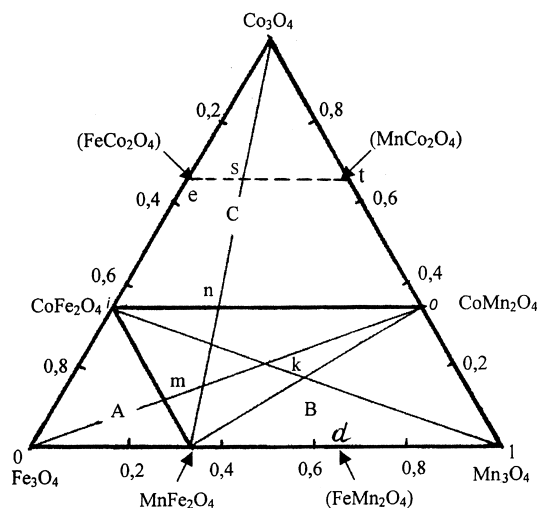


Рис. 1. Химические соединения и область твердых растворов со структурой шпинели в системе  $\text{Mn—Co—Fe—O}$ .

$\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1) являются соединениями по определению [10—12]: их свойства нельзя непрерывно перевести в свойства их составных частей изменением состава, поскольку последние имеют другую структуру и переход к ним сопровождается прерывностью фазового состава. Существование  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в виде соединения, а  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  в виде твердого раствора доказано в работе [4]. Такую принадлежность оставшихся оксидов ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) установим термодинамическим путем [4]. Для этого необходимо вычислить  $\Delta H_{298}^0$  оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

В табл. 1 представлены энтальпии образования из элементов  $\Delta H_{298}^0$  и из оксидов  $\Delta H_{p,298}^0$  соединений и твердых растворов со структурой шпинели в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$ , а также значения  $k$ , равные отношению  $\Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)$  к сумме энтальпий образования начальных оксидов с учетом стехиометрических коэффициентов  $n_i$ . При вычислениях использовали уравнения:

$$\Delta H_{p,298}^0 = \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (1)$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}^* = k \cdot \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}} \quad (2)$$

(\* поскольку в результате реакций в данной работе получается только шпинельный оксид, то  $\sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} = \Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$ ).

Учитывая, что  $k$  мало изменяется в ряду однотипных реакций ( $k_{\text{ср}} = 1.0266 \pm 0.008$ ) (табл. 1, реакции 1—5), а также величины  $\Delta H_{298}^0$  для оксидов реакции 6 (табл. 1) оценим величину стандартной энтальпии образования оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ :

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = (\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_3\text{O}_4) / k_{\text{ср}}) -$$

Т а б л и ц а 1

Энтальпия образования из элементов  $DH_{298K}^0$  и из оксидов  $DH_{p,298K}^0$  1 моль соединений и твердых растворов со структурой шпинели, а также  $DH_{298K}^0 \text{Co}_2\text{O}_3$  и значения  $\kappa = DH_{298K}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}} : S(n_i DH_i^0)_{\text{нач}}^*$

Реакция	$-\Delta H_{p,298K}^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_{298K}^0$ , кДж/моль [6, 13–17]			$\kappa$
		$\text{Co}_2\text{O}_3^{(3)}$	$\Sigma(n_i H_i^0)_{\text{нач}}$	$(\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$	
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(1) 30.12	—	1087.01	1117.13	1.0277
$\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(2) 44.78	—	1342.82	1387.6	1.0333
$\text{CoO}^{(4)} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(3) 34.18	—	1196.72	1230.9 [15]	1.0286
$\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(4) 22.34 <sup>1)</sup>	—	1207.26	1229.6	1.0185
$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(5) 26.24 <sup>1)</sup>	—	1061.16	1087.4	1.0247
$\kappa_{\text{ср}}$				1.0266 ± 0.008 (0.8 %)	
$\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(6) 22.6	608.9	847.90	870.5 <sup>2)</sup>	1.0266
$\text{CoO} + 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(7) 27.19	609.3	1022.51	1049.7 <sup>1)</sup>	1.0266
Среднее значение		609.1 ± 0.2			
$\text{CoO} + 0.5\text{Co}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(8) 25.39 <sup>3)</sup>	609.1	954.63	980.02 <sup>3)</sup>	1.0266
$\text{MnO} + 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(9) 33.96 <sup>3)</sup>	—	1275.04	1309.0 <sup>3)</sup>	1.0266
$1/3\text{FeO} + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{CoO} + 2/3\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Fe}_{1/3}^{2+}\text{Fe}_{2/3}^{3+}\text{Co}_{2/3}^{2+}\text{Co}_{4/3}^{3+}\text{O}_4$	(10) —	—	927.74	980.02	1.0564
$1/3\text{MnO} + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2/3\text{CoO} + 2/3\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Mn}_{1/3}^{2+}\text{Co}_{2/3}^{2+}\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Co}_{4/3}^{3+}\text{O}_4$	(11) —	—	1013.01	1049.7	1.0362
$\text{FeO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(12) 106.07	609.1	873.95	980.02	1.1214
$\text{MnO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(13) 55.5	609.1	994.2	1049.7	1.0558
$2\text{CoO} + \text{MnO}_2^{(4)} = \text{Co}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(14) 50.21	—	999.49	1049.7	1.0502
$\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(15) 86.43	—	1222.57	1309.0	1.0707
$2\text{FeO} + \text{MnO}_2 = \text{Fe}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(16) 178.5	—	1051.19	1229.6	1.1697
$2\text{MnO} + \text{MnO}_2 = \text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(17) 95.91	—	1291.69	1387.6	1.0743

<sup>1)</sup> Данные [6, 16, 17], приведенные к 298 К; <sup>2)</sup> среднее значение из данных [13, 14]; <sup>3)</sup> расчет (пояснение в тексте);

<sup>4)</sup>  $-\Delta H_{298K}^0 (\text{CoO}) = 239.0$  кДж/моль [14].

$$-\Delta H_{298}^0 (\text{CoO}), \quad (3)$$

а именно:  $(-870.5:1.0266) + 239.0 = -608.9$  кДж/моль.

Аналогичный расчет позволил установить, что для реакции 7 (табл. 1)  $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = -609.3$  кДж/моль. Среднее, рекомендуемое для использования оценочное значение  $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = -609.1 \pm 0.2$  кДж/моль. Реальность его подтверждает малое различие значений  $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3)$  для двух реакций (6 и 7).

Энтропию оценивали по эмпирическому уравнению [13]:

$$S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = a \lg M + b, \quad (4)$$

где  $M$  — относительная молекулярная масса;  $a$ ,  $b$  — константы, равные соответственно 138.49

и  $-227.61$ . Найденное оценочное значение  $S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = 79.84$  Дж/моль·К.

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  образуются в ряду твердых растворов оксидов со структурой шпинели (рис. 1), поэтому их свойства можно непрерывно перевести в свойства составляющих изоструктурных оксидов. Прерывность возможна в ионном составе [10, 12, 18]. Она обуславливает изменение характера зависимостей свойств от состава с образованием экстремальных точек. Однако экспериментальное определение ионного состава представляет проблему, поэтому решим ее как в работе [4] через энергию Гиббса реакций ионных (оксидных) превращений, которую находили по уравнению:

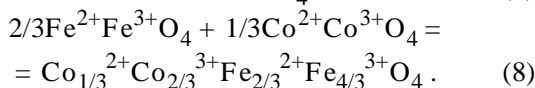
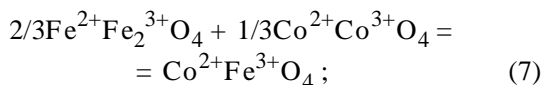
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (5)$$

Изменение энтропии вычисляли по уравнению:

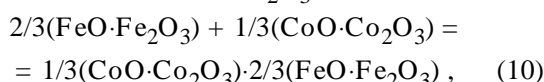
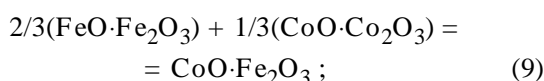
$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{нач}} \quad (6)$$

где  $S_{i,298}^0$  — стандартные энтропии образования начальных и конечных веществ реакции;  $T$  — температура, К. Использовали данные работ [13—17]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

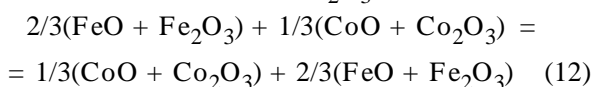
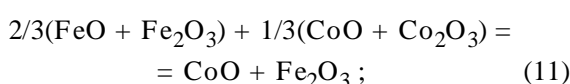
В точке  $i$  (рис. 1) с учетом валентных состояний в шпинелях Fe, Co (2,3) возможно образование соединения или твердого раствора (ионы суммируются) по реакциям [1, 19—21]:



Выразим шпинели в уравнениях (7), (8) через составляющие их простые оксиды:

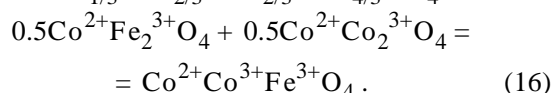
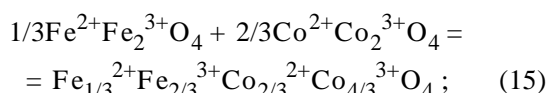
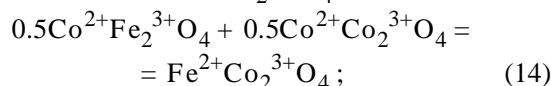
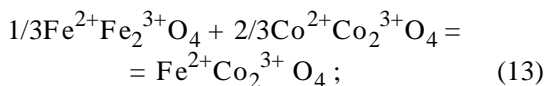


а затем согласно [4] — в виде несмешанных оксидов:

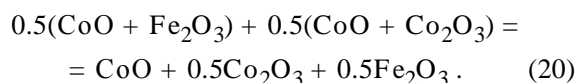
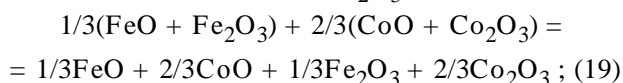
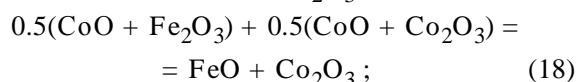
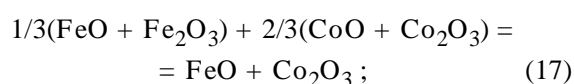


и рассчитаем  $\Delta G_T^0$  по уравнению (5) с учетом уравнений (1), (4), (6). Для реакции (11)  $\Delta G_T^0$  (кДж) =  $-53.78 + 0.003T^*$ , а для (12)  $\Delta G_T^0 = 0$  (табл. 2). Следовательно, точке  $i$  соответствует химическое соединение  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , образующееся вследствие ионного превращения:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  по уравнениям (7), (9).

В точке  $e$  (рис. 1) возможно образование соединения  $\text{Fe}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$  или одного из растворов по реакциям:



Этим реакциям при отсутствии смешения оксидов соответствуют уравнения:



Энергетически (табл. 2) подтверждается образование твердого раствора, а не соединения. Учитывая, что точка  $e$  располагается между соединениями  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1) следует считать, что реальным является раствор, образующийся по уравнениям (16), (20), которым соответствует реакция 8 (табл. 1).

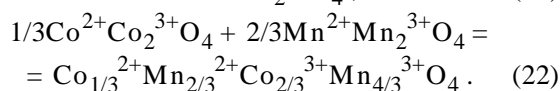
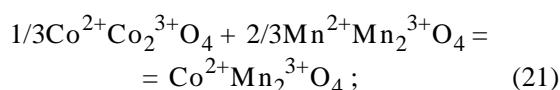
В точке  $o$  (рис. 1) с учетом валентностей в шпинелях Co (2,3), Mn (2,3,4) может образоваться либо соединение  $\text{Co}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ , либо твердый раствор (ионы аддитивно суммируются) по реакциям:

Т а б л и ц а 2

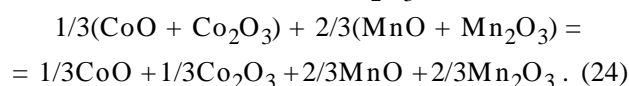
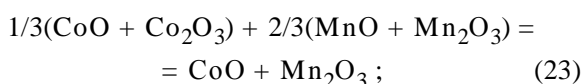
Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при образовании шпинельных оксидов в количестве 1 моль

Уравнение реакции	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	Уравнение реакции	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
(11)	$-53.78 + 0.003T$	(32)	$28.21 + 0.007T$
(12)	0	(33)	$22.92 - 0.011T$
(17)	$53.78 - 0.003T$	(34)	$13.52 - 0.013T$
(18)	$80.70 - 0.004T$	(35)	0
(19)	0	(36)	0
(20)	0	(39)	$-34.97 + 0.007T$
(23)	$-18.81 - 0.004T$	(41)	$-18.81 - 0.004T$
(24)	0	(43)	0
(31)	$18.81 + 0.004T$		

\* В пределах применяемых в работе температур обжига (до 1670 К) направление процесса определяется знаком  $\Delta H_{298}^0$ .

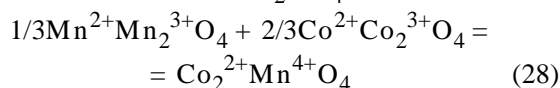
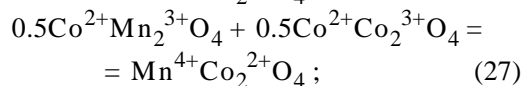
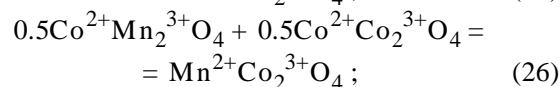
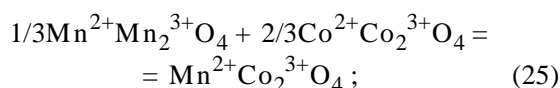


Этим реакциям без смешения оксидов соответствуют уравнения:

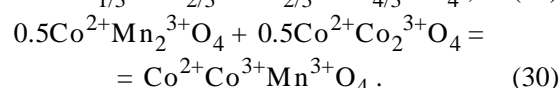
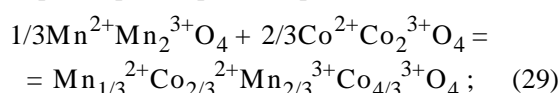


Из табл. 2 видно, что в точке *o* формируется соединение  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  с ионным превращением  $\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$  (уравнения (21), (23)).

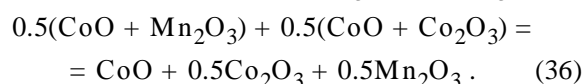
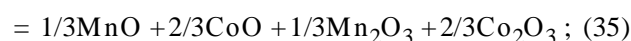
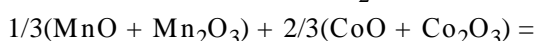
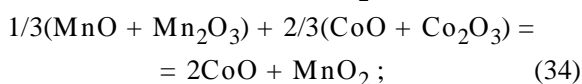
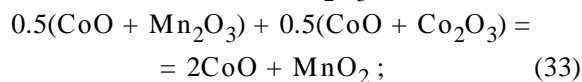
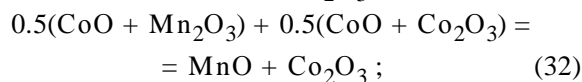
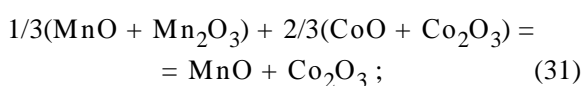
Наконец, в точке *t* можно предполагать образование соединения  $\text{Mn}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$  или  $\text{Co}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$  по реакциям:



или твердых растворов по реакциям:



В отсутствие смешения оксидов уравнения (25)—(30) соответственно примут вид:

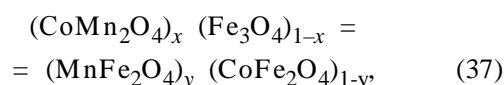


Рассчитанные  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствуют о том, что точке *t* соответствует твердый раствор, образующийся по уравнениям (30), (36) или (29), (35). Значения  $\Delta G_T^0$  в обоих случаях одинаковы, поэтому не позволяют установить реальный раствор. Однако непосредственно соседствуют с точкой *t* соединения  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а не  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1), поэтому реальным следует считать раствор, образующийся по уравнениям (30), (36), которым соответствует реакция 7 (табл. 1) с  $\kappa = 1.0266$  как у соединений с реальными ионными составами (табл. 1, реакции 1–6). Такой подход позволяет считать, что и уравнения реакций 8, 9 (табл. 1) описывают реальные ионные составы растворов в точках *e*, *d* (рис. 1). Следовательно, для них  $\kappa = 1.0266$ . Это позволяет рассчитать  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta H_{p,298}^0$  для  $(\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$ .

Для уравнений реакций, описывающих получение соединений и растворов с гипотетическим ионным составом значения  $\kappa$  существенно отличаются от  $\kappa_{\text{ср}}$  (табл. 1, реакции 10–16). Эта закономерность позволяет расчетным путем находить ионный состав и энтальпии образования оксидов из элементов и оксидов.

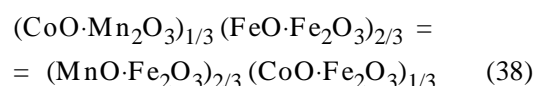
Далее, на рис. 1 в соответствии с [4, 10, 18] проведем прямые линии между всеми соединениями и в характерных точках их пересечения (*m, n, k*) найдем линии, на которых происходит смена химических соединений — компонентов твердого раствора и которые разбивают область растворов на участки с аддитивной зависимостью свойств от состава.

Состав в точке *m* можно записать с помощью двух пересекающихся в ней систем уравнением:

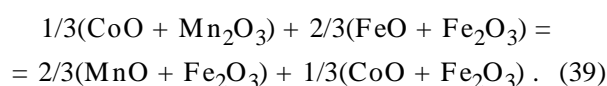


где  $x = 1/3$ ;  $y = 2/3$ .

Выразим соединения через составляющие их простые оксиды:



и запишем согласно работе [4] в виде несмешивающихся оксидов:



Вычисленное значение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция (39) протекает слева направо. Следовательно, точке *m* соответствует твердый раствор, но не  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , а  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Этот вывод подтверждается линейной зависимостью  $a$ ,  $\mu$ ,  $T_c$  от состава в системе  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рис. 2) и сложной — в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (рис. 3). В точке *m* (на линии  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) происходит ионное превращение:  $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ , приводящее к изменению компонентного состава раствора и характера концентрационных зависимостей свойств. При движении к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  это соединение оказывается в избытке и компонентами твердого раствора являются  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Линия  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  отсекает от области растворов участок А (рис. 1), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

Состав в точке *n* выразим уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_y(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{1-y}, \end{aligned} \quad (40)$$

где  $x=y=2/3$ , или соответствующим ему уравнением [4]:

$$\begin{aligned} & 2/3(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/3(\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3) = \\ & = 2/3(\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/3(\text{CoO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \end{aligned} \quad (41)$$

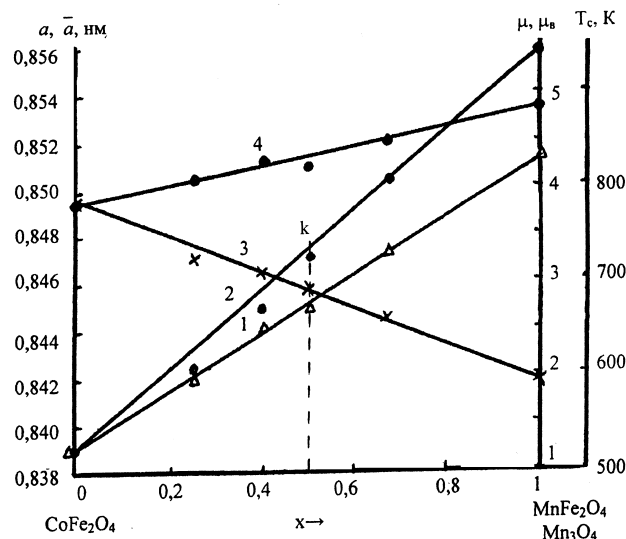


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  (1, 2), точки Кюри  $T_c$  (3), молекулярного магнитного момента насыщения  $\mu$  при 0 К (4) от состава твердых растворов  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  (1, 3, 4) и  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  (2): линии — расчет, точки — эксперимент. Для  $x=0$  — данные [23].

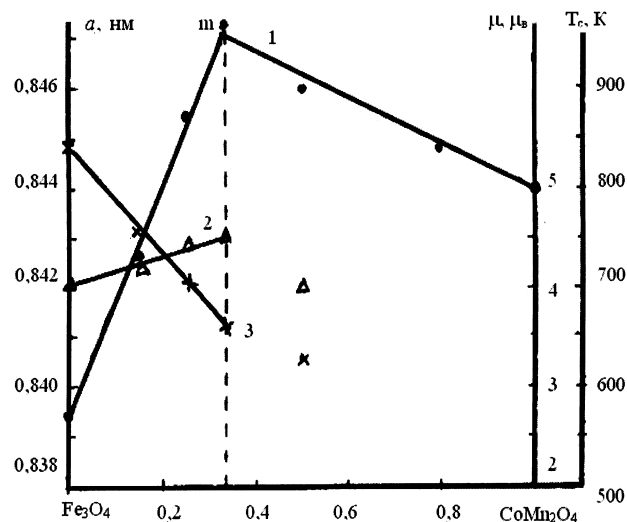


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  (1), молекулярного магнитного момента насыщения  $\mu$  при 0 К (2) и точки Кюри  $T_c$  (3) от состава твердых растворов  $(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ : линии — расчет;  $\bullet$ ,  $\times$ ,  $\Delta$  — эксперимент. Для  $x=0$  — данные [18, 22], для  $x=1$  — [16].

Выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствует о том, что в точке *n* (в системе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ — $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ) происходит превращение ионов  $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{2+}$  с образованием  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  в качестве компонентов растворов. По мере движения к  $\text{Co}_3\text{O}_4$  раствор становится трехкомпонентным. В результате система (линия)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ — $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  отсекает от концентрационной области треугольник шпинельных растворов С (рис. 1), компонентами которых являются соединения, расположенные в его вершинах.

В оставшемся участке В (рис. 1) интерес представляет только точка *k*. Выразим ее состав с помощью пересекающихся систем уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_y(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-y}, \end{aligned} \quad (42)$$

где  $x=y=0.5$ , или по аналогии с (38), (39) уравнением:

$$\begin{aligned} & 0.5(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{CoO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) = \\ & = 0.5(\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \end{aligned} \quad (43)$$

Вычисленное  $\Delta G_T^0=0$  свидетельствует об отсутствии ионного превращения, а следовательно, линии смены химических соединений, а также о том, что уравнения (42), (43) описывают равновесие. Тогда компонентами растворов участка В являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Согласно работе [4], структурно не чувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого заключения оценим с помощью экспериментальных данных.

На рис. 3 представлены значения  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  в системе  $(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ , которая проходит через участки растворов А ( $0 \leq x \leq 0.333$ ), В ( $0.333 \leq x \leq 1.0$ ) (рис. 1). В соответствии с полученными выше результатами выразим составы твердых растворов в участке А с помощью трех, а на участке В — четырех компонентов. Так, в интервале  $0 \leq x \leq 0.333$ :

$$\begin{aligned} & (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-3x}. \end{aligned} \quad (44)$$

Применяя для правой части уравнения (44) правило аддитивности и используя значения  $a$ ,  $\mu$ ,  $T_c$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [18, 22],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [23] находим:

$$a, \text{ нм} = 0.8394 + 0.0231x; \quad (45)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 540x; \quad (46)$$

$$\mu, \mu_B = 4.05 + 1.35x. \quad (47)$$

Рассчитанные по уравнениям (45)–(47) зависимости  $a(x)$ ,  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$  (рис. 3, линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В интервале  $0.333 \leq x \leq 1.0$  состав растворов запишем уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{y_1} \cdot \\ & \cdot (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{y_2} (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{y_3} (\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-y_2-y_3}. \end{aligned} \quad (48)$$

Значения  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  для заданных значений  $x$  находили графически, как в работе [18]. Затем рассчитывали параметр решетки по уравнению:

$$\begin{aligned} a, \text{ нм} = & 0.8390y_1 + 0.8513y_2 + 0.8440y_3 + \\ & + 0.8558(1 - y_1 - y_2 - y_3), \end{aligned} \quad (49)$$

где коэффициенты — значения  $a$  соединений правой части уравнения (48). Полученная таким образом зависимость  $a(x)$  (рис. 3, линия 1) согласуется с экспериментом.

Аналогичным образом была рассчитана зависимость  $a(x)$  и для растворов  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  (рис. 2, линия 2), которая также коррелирует с экспериментальными данными. Так, для раствора в точке  $k$  (рис. 1, 2) —  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$  —  $a_s = 0.8471$  нм, а  $a_p = 0.8474$  нм.

Система  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  проходит че-

рез участки растворов В, С (рис. 1) соответственно с четырьмя ( $0 \leq x \leq 0.333$ ) и тремя ( $0.333 \leq x \leq 1.0$ ) компонентами. Зависимость  $a(x)$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.333$  (рис. 4) получали с помощью геометрических построений [18] и расчетов по уравнению (49).

В интервале  $0.333 \leq x \leq 1.0$  состав растворов можно выразить уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{0.5(1-x)}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1.5x-0.5}. \end{aligned} \quad (50)$$

Применяя для правой части уравнения правило аддитивности и используя значения  $a$  для  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0.8088 нм) находим:

$$a(x) = 0.8566 - 0.0478x. \quad (51)$$

Рассчитанные по уравнениям (49), (51) зависимости  $a(x)$  представлены на рис. 4 (линия 1). Видно хорошее их согласие с экспериментом. Методические трудности, обусловленные низкой  $T_c$  растворов со значительным содержанием  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , не позволили измерить их  $T_c$ ,  $\mu$  и рассчитать зависимости  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$ . Тем не менее главная задача работы — разбиение области растворов со сложной концентрационной зависимостью свойств на участки с аддитивной зависимостью — достигнута. Свойства твердых рас-

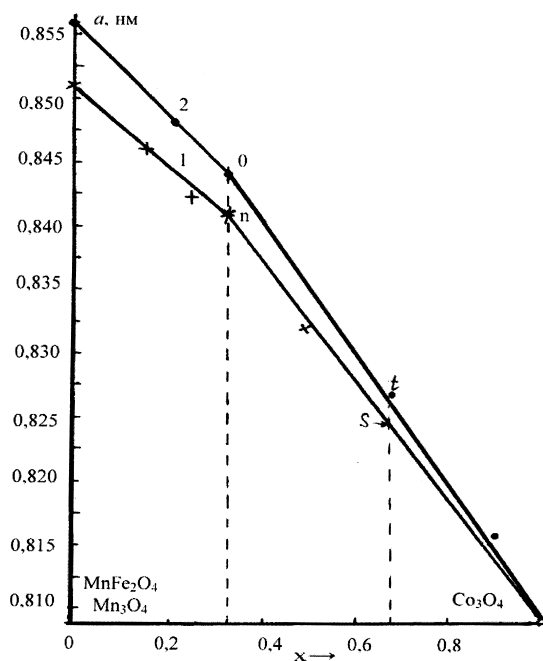


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  от состава твердых растворов  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  (1);  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-x}$  (2); линии — расчет, точки — эксперимент (o — данные [7], • — [16]).

творов таких участков аддитивно складываются из свойств химических соединений, которые их образуют потому, что энергетические факторы, обуславливающие заряд и распределение ионов по узлам шпинельной решетки в соединениях сохраняют свое значение и при образовании твердых растворов [4, 10]. Это обстоятельство при условии определения таких участков позволяет прогнозировать структурно не чувствительные свойства неизученных растворов, исходя из свойств соединений, которые их образуют.

Таким образом, предложенный способ позволил оценить энтальпию образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и с помощью термодинамического подхода к прогнозированию свойств шпинелей провести физико-химический анализ системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$ , результаты которого согласуются с экспериментальными данными.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше встановлено закономірність — відношення ентальпії утворення шпинельних сполук і твердих розчинів із елементів до суми ентальпій утворення початкових оксидів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в межах системи  $\text{Fe—Mn—Co—O}$  постійне і дорівнює  $1.0266 \pm 0.008$ , яка дозволяє прогнозувати йонний склад шпинелей та ентальпії утворення  $\Delta H_{298}^{\circ}$  оксидів. Зокрема, для нестабільного оксиду  $\text{Co}_2\text{O}_3$  знайдене значення  $\Delta H_{298}^{\circ}$  становить  $-609.1$  кДж/моль. За допомогою запропонованого методу проведено фізико-хімічний аналіз твердих розчинів системи  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  і вперше описано залежності параметра ґратки, магнітного моменту і точки Кюрі від складу в межах всієї концентраційної області, що узгоджується з експериментом.

**SUMMARY.** Solid solutions with spinel structure in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$  system were synthesized in the air. If  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exceeds 50 % mol. solutions split into 2 spinel phases. Parameters of elementary gate, magnetic moment and Kuri point were studied. It was found that relation enthalpy in forming spinel compounds and solid solutions to the total sum of enthalpy compound of initial oxides taking into account stoichiometrical coefficients witching  $\text{Fe—Mn—Co—O}$  system is constant and equals  $1.0266 \pm 0.008$ . This regularity makes it possible to calculate compounded enthalpy from  $\Delta H_{298}^{\circ}$  elements for spinel and other oxides and rorcast ion composition or chemical compounds and solid solutions. So we found the equation  $\Delta H_{298}^{\circ} = -609.1$  kDj/mol for the unstable oxide  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . We determined Gibbs's energy reactions for oxide (ion) transformations that promoted setting nomenclature for chemical compounds and divide all set of

spinel solutions having complex properties concentration dependence into zones with additive dependence where solution components determining their properties are chemical compounds positioned in the corners.

1. *Зиновик М.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. - Свердловск: Изд-во ин-та металлургии УНЦ АН СССР, 1985.
2. *А.с. №576494* // Открытия. Изобрет. -1980, № 30.
3. *А.с. №1633465* // Там же. -1991, № 9.
4. *Зиновик Е.В.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
5. *Зиновик Е.В., Приседский В.В., Максимова Е.М. и др.* Мат-лы конф. "Функциональные материалы", ICFM 2007, 1—6 октября 2007, Крым. -С. 57.
6. *Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др.* Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
7. *Щепеткин А.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд-во УПИ, 1973.
8. *Зиновик М.А., Найден Е.П., Жиляков С.М.* // Изв. вузов. Физика. -1975. № 10. -С. 114—117.
9. *Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А.* // Завод. лаборатория. -1974. № 4. -С. 409—412.
10. *Зиновик М.А.* // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1272—1276.
11. *Реми Г.* Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1996.
12. *Зиновик М.А.* // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 8. -С. 1990—1994.
13. *Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др.* Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.
14. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
15. *Голиков Ю.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979.
16. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В. и др.* Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. -Екатеринбург: Институт металлургии УО РАН, 2000.
17. *Van Vleck I.H.* // Chem Phys. -1935. -3. -Р. 807—809.
18. *Зиновик М.А.* // Журн. неорган. химии АН СССР. -1984. -29, № 7. -С. 1811—1817.
19. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. -М.: Металлургия, 1968.
20. *Ситидзе Ю., Сато Х.* Ферриты. -М.: Мир, 1964.
21. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.
22. *Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И.* // Докл. АН СССР. -1982. -263. -С. 885—889.
23. *Зиновик М.А.* // Журн. физ. химии. АН СССР. -1983. -57. -С. 482—483.