

квантово-химические расчеты электронной структуры позволяют сделать отнесения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах транс- или цис-изомеров комплексов  $[\text{Re}_2(\text{AlkCOO})_2\text{Cl}_4]$ .

**РЕЗЮМЕ.** Проведено квантово-хімічні розрахунки електронної структури ізомерних (цис-, транс-) комплексів  $[\text{Re}_2(\text{НСОО})_2\text{Cl}_4]$ , на підставі яких встановлено, що повна енергія транс-ізомеру значно (на 3.75 еВ) нижче енергії цис-ізомеру, зроблено віднесення максимумів поглинання, що спостерігаються в спектрах транс- і цис-ізомерів.

**SUMMARY.** Quantum-chemical calculations of electronic structure isomeric (cis-, trans-) complexes  $[\text{Re}_2(\text{НС-OO})_2\text{Cl}_4]$  are conducted. On the basis of which calculations discovered, that the total energy of trans-isomer is significant (on 3.75 eV) below than energy of cis-isomer. The

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск  
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

electron transitions in absorption spectra of solutions of these substances were identified.

1. Cotton F.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. -Oxford: Clarendon Press, 1993.
2. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Shtemenko A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1980. -**45**. -P. L49—L50.
3. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. // Координац. химия. -1979. -**5**, № 10. -С. 1542—1544.
4. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. // Там же. -2004. -№ 11. -С. 835—840.
5. Hedin L., Lundqvist B.O. // J. Phys. C. -1971. -**4**, № 14. -P. 2064.
6. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М., Химия, 1984.
7. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 1. -С. 72—76.
8. Shtemenko A.V., Vovykin B.A. // Rhenium and Rhenium Alloys. -Pensilvania: TMS publ., 1997. -P. 189—197.

Поступила 28.09.2005

УДК 54-165

**Е.В. Зиновик**

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ДИАГРАММ СОСТАВ—СВОЙСТВО ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Li—Mn—Fe—O**

На примере твердых растворов со структурой шпинели в системе Li—Mn—Fe—O показана возможность получения концентрационных зависимостей параметра кристаллической решетки, точки Кюри и магнитного момента с помощью расчета энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при образовании шпинелей. Предложена последовательность выполнения операций при пользовании методом. Установлено, что причиной разбиения области растворов на участки с простой концентрационной зависимостью структурно не чувствительных свойств является протекание характерных только для каждого из них энергетически выгодных ионных превращений и образование соответствующих им химических соединений.

Диаграммы состав—свойство необходимы при разработке новых материалов различного назначения. Экспериментальное определение их связано с большой трудоемкостью, поэтому актуальны теоретические подходы [1—7]. Однако они базируются на значительном объеме экспериментальных данных, не вскрывают причины проявления свойств соединений в свойствах твердых растворов и не обладают достаточной прогнозирующей способностью.

Цель настоящей работы — разработка метода, позволяющего прогнозировать структурно не

чувствительные свойства твердых растворов, основываясь на свойствах лишь химических соединений и на термодинамических характеристиках простых оксидов металлов различных структур.

В работах [1—5] показано, что области твердых растворов со структурой шпинели, имея в общем сложные концентрационные зависимости свойств, могут быть разбиты на участки, в пределах которых такие зависимости близки к рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из свойств химических соединений, расположенных в углах концентрационных участков. Задача сво-

© Е.В. Зиновик, 2006

Т а б л и ц а 1

Типы, оксидный состав моношпинелей и простейшие комбинации валентностей металлов в них

Сочетание валентностей металлов	Тип шпинели	Оксидный состав шпинели	Пример
1–3	$M_{0,5}^{+}M_{2,5}^{3+}O_4^{2-}$	$1/4M_2^{+}O \cdot 5/4M_2^{3+}O_3$	$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ; $1/4Li_2O \cdot 5/4Fe_2O_3$
1–4	$M_{4/3}^{+}M_{5/3}^{4+}O_4^{2-}$	$2/3M_2^{+}O \cdot 5/3M_2^{4+}O_2$	$Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ ; $2/3Li_2O \cdot 5/3MnO_2$
1–6	$M_2^{+}M^{6+}O_4^{2-}$	$M_2^{+}O \cdot M^{6+}O_3$	$Li_2MoO_4$ ; $Li_2O \cdot MoO_3$
2–3	$M^{2+}M_2^{3+}O_4^{2-}$	$M^{2+}O \cdot M_2^{3+}O_3$	$MnFe_2O_4$ ; $MnO \cdot Fe_2O_3$
2–4	$M_2^{2+}M^{4+}O_4^{2-}$	$2M^{2+}O \cdot M^{4+}O_2$	$Mg_2TiO_4$ ; $2MgO \cdot TiO_2$
2–5	$M_{7/3}^{2+}M_{2/3}^{5+}O_4^{2-}$	$7/3M^{2+}O \cdot 1/3M_2^{5+}O_5$	$Zn_{7/3}V_{2/3}O_4$ ; $7/3ZnO \cdot 1/3V_2O_5$
1–2–5	$M^{+}M^{2+}M^{5+}O_4^{2-}$	$1/2M_2^{+}O \cdot M^{2+}O \cdot 1/2M_2^{5+}O_5$	$LiZnVO_4$ ; $1/2Li_2O \cdot ZnO \cdot 1/2V_2O_5$
0–3	$\Pi_{1/3}^0M_{8/3}^{3+}O_4^{2-}$	$1/3\Pi^0 \cdot 4/3M_2^{3+}O_3$	$\Pi_{1/3}Fe_{8/3}O_4$ ; $1/3\Pi \cdot 4/3Fe_2O_3$

П р и м е ч а н и е. П — Катионная вакансия.

дится к нахождению таких участков растворов и образующих их соединений. Она решается через валентность (степень окисления) металлов, определение которой представляет проблему [2, 8, 9], и путем сложных математических расчетов [6] (в шпинельных оксидах валентность и степень окисления численно совпадают, поэтому различие между ними в работе не делается).

Найдем для шпинельных твердых растворов в системе Li—Mn—Fe—O химические соединения и упомянутые участки более простым путем — термодинамическим расчетом. Они исследованы в работах [3, 5], поэтому могут служить моделью для сравнения результатов и оценки корректности предлагаемого метода. Необходимые сведения по оксидам со структурой шпинели, полученные из приближения [6, 10–12], что они являются ионными кристаллами, приведены ниже.

В табл. 1 представлены известные [13] типы моношпинелей, которые образуются при простейших комбинациях валентностей, а также природы металлов. Их нельзя разложить на составляющие шпинельные оксиды, а лишь на оксиды других структур, поэтому согласно работам [3, 14] их следует считать химическими соединениями. Шпинели с более сложными сочетаниями валентностей и природы металлов образуются при взаимном растворении моношпинелей, то есть характерны для твердых растворов (полишпинелей).

Состав оксидов со структурой шпинели выражают общей формулой

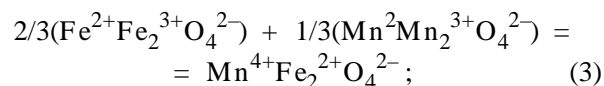
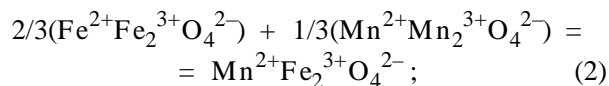


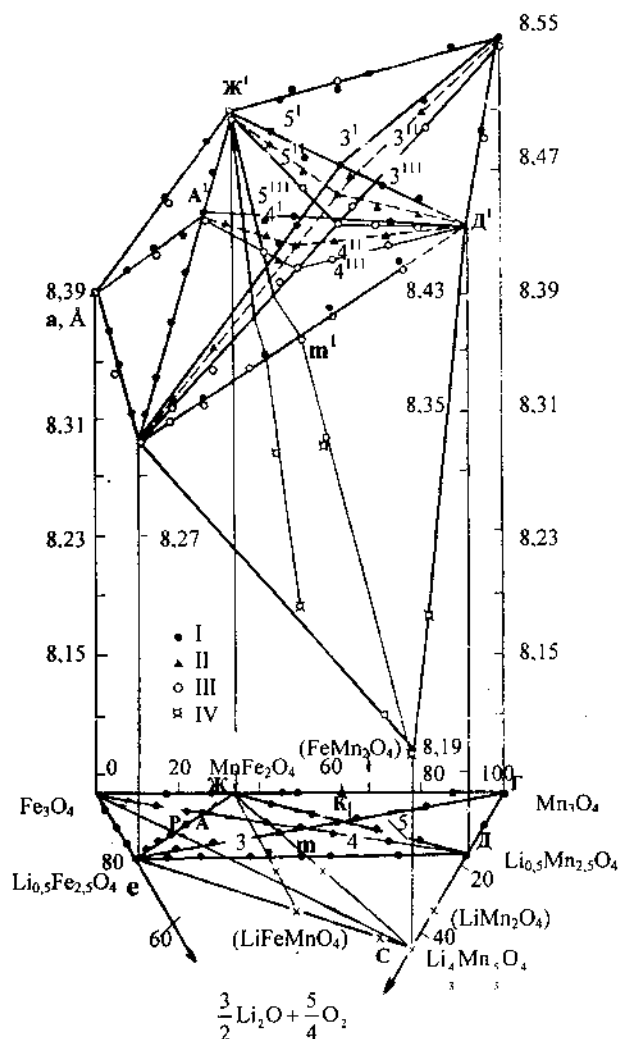
где M — металлы разной валентности. Их количественные соотношения определяются электро-

нейтральностью оксида.

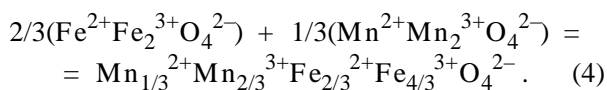
В основании рисунка расположена область растворов, которая ограничена оксидами со структурой шпинели:  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ,  $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ . Они являются химическими соединениями по определению [3, 14]. Сложнее доказать образование химических соединений внутри шпинельных систем, поэтому одни и те же составы в одних случаях считают химическими соединениями, а в других — твердыми растворами [13, 15–17]. На рисунке такими системами являются:  $Fe_3O_4$ — $Mn_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ — $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ ,  $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ — $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  и  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ — $Fe_3O_4$ .

Как показано в работе [3], химическим соединением является состав, в котором сочетание ионов металлов качественно отличается от получаемого сложением по правилу аддитивности катионного состава шпинельных компонентов, на которые можно разложить этот состав в пределах бинарных систем. С учетом этого, а также возможных валентных состояний железа и марганца, формулы (1), электронейтральности и табл. 1 в системе  $Fe_3O_4$ — $Mn_3O_4$  возможны химические соединения:  $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ ,  $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$ ,  $Fe^{2+}Mn_2^{3+}O_4^{2-}$ . Так, в точке *ж* (рисунок) возможно формирование соединения  $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$  или  $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$  или твердого раствора (ионы суммируются) соответственно по реакциям [2, 3, 5, 18]:





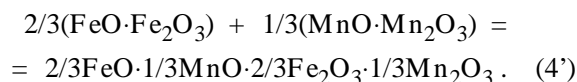
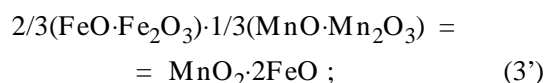
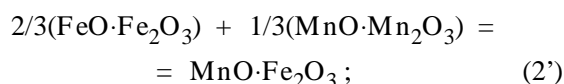
Изменение параметра кристаллической решетки  $a$  шпинельных твердых растворов в системе Li—Mn—Fe—O от состава [3]. I — закалка в воде от высокотемпературной границы гомогенности твердых растворов; II — гомогенные образцы после закалки от промежуточных температур; III — после медленного охлаждения; IV — данные работ [13, 15—17].



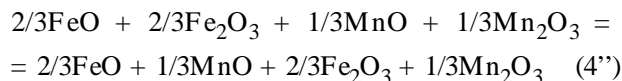
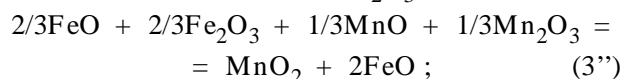
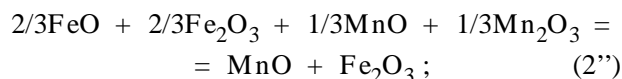
Сравнение изменений энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  позволило бы установить, какой оксид образуется. Однако в действительности протекает одна реакция и поэтому найденное значение  $\Delta G_T^0$  из экс-

периментальных данных может быть отнесено к одному из этих трех уравнений только через определение ионного состава образующегося оксида. Поскольку имеющиеся в литературе термодинамические данные по шпинельным оксидам ничтожны по сравнению с огромным объемом их твердых растворов, попытаемся решить задачу, основываясь лишь на справочных термодинамических данных простых оксидов металлов других структур.

Выразим члены уравнений (2)—(4) через простые оксиды (табл. 1 и [11, 19]):



Видно, что уравнения (4), (4') описывают процесс образования шпинели как смешение оксидов без изменения ионного состава\*, а уравнения (2), (2'), (3), (3') — с изменением. Предположим, что общая для всех трех реакций составляющая — смешение оксидов — равноценна\*\*, поэтому опустим ее путем записи членов уравнений в виде свободных оксидов:



и будем сравнивать реакции (2'')—(4'') по второй составляющей — изменению ионного (оксидного) состава — через  $\Delta G_T^0$ , которую находили по уравнению:

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

Изменения энтальпии и энтропии вычисляли по уравнениям:

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

$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{нач}} \quad (7)$$

\* Частичные изменения ионного состава, возможные за счет отклонений от стехиометрии и различных неравновесных процессов, одинаково присущи всем трем реакциям и составляют малую долю, поэтому в работе не учитываются; \*\* так как взаимодействуют одни и те же оксиды в одинаковом количестве, представляется очевидным, что предположение не далеко от истины.

где  $n_i$ ,  $\Delta H_{i,298}^0$ ,  $S_{i,298}^0$  — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпия и энтропия образования начальных и конечных веществ реакций (2'')—(4''),  $T$  — температура, К.

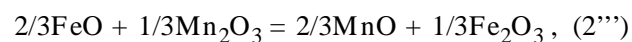
Результаты расчета представлены в табл. 2 (из таблицы следует, что знак  $\Delta G_T^0$  (направление процесса) в пределах применяемых при синтезе

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
(2'')	$-35 + 0.007T$	(11')	0
(3'')	$122 - 0.018T$	(12')	0
(4'')	0	(13')	$-37.53 + 0.008T$
(8')	$35 - 0.007T$	(15')	$-60.08 + 0.010T$
(9')	0	(17')	$-31.93 + 0.0026T$
(10)	$-31.7 + 0.0026T$	(19')	0

шпинельных оксидов температур (до 1800 К [5, 15]) определяется знаком  $\Delta H_{298}^0$ . Использовали данные работы [20]. Например, уравнение (2'') после сокращений одинаковых оксидов имеет вид:



$$\Delta H_{298}^0 = -2/3(385.1) - 1/3(822.2) + 2/3(264.9) + 1/3(957.7) = -35 \text{ кДж},$$

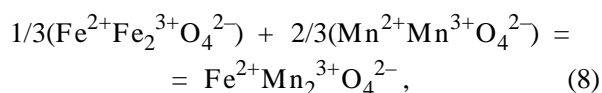
$$\Delta S_{298}^0 = 2/3(0.062) + 1/3(0.087) - 2/3(0.061) - 1/3(0.110) = -0.007 \text{ кДж/град},$$

$$\Delta G_T^0 = -35 + 0.007T.$$

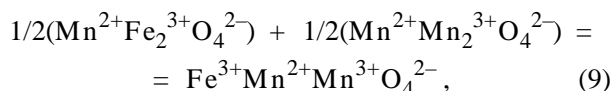
Аналогичный расчет для уравнения (3'') дает выражение  $\Delta G_T^0 = 122 - 0.018T$ , а для уравнения (4'')  $\Delta G_T^0 = 0$ . Эти данные свидетельствуют о невозможности протекания окислительно-восстановительной реакции (3''), (3) с ионным превращением и об отсутствии такового в (4''), (4), где ионы аддитивно суммируются. Протекает ( $\Delta G_T^0 < 0$ ) реакция (2''), (2) с ионным превращением  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  и образованием химического соединения  $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$ . Это согласуется с заключением в работах [2—5, 18], сделанным на основании экспериментальных данных по ионному составу.

Составу  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  (рисунок) отвечает не хи-

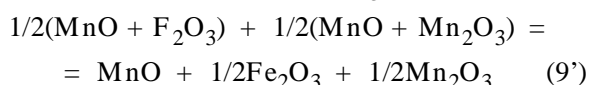
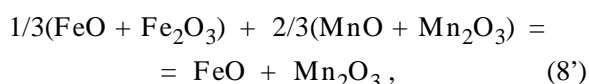
мическое соединение, предположительно образующееся по уравнению



а твердый раствор:

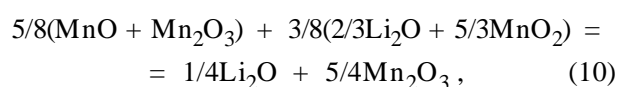


так как соответствующим им уравнениям:



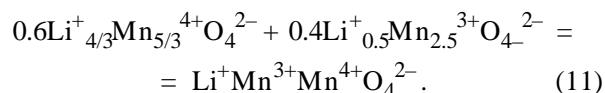
отвечают значения  $\Delta G > 0$  и  $\Delta G = 0$  (для ясности здесь и далее сокращение одинаковых оксидов не проводится).

В системе  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ — $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$  образуется соединение  $\text{Li}_{0.5}^+\text{Mn}_{2.5}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  вследствие ионного превращения по схеме  $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$ . Найденное нами выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) для реакции

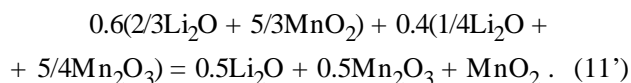


полученной аналогично (2'')—(4''), подтверждает это ( $\Delta G_T^0 < 0$ ).

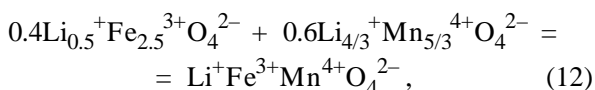
Состав же  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  является не химическим соединением, как считалось в работах [15—17], а твердым раствором, образующимся по уравнению



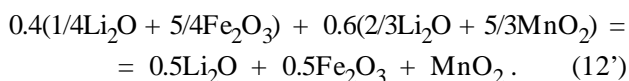
Об этом свидетельствует значение  $\Delta G_T^0 = 0$  для уравнения



В системах  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$  химические соединения не образуются, так как в них невозможно составить моношпинели, подобные представленным в табл. 1, которые отличались бы по валентному сочетанию металлов от  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  соответственно, а также их растворов. Состав  $\text{LiFeMnO}_4$ , в отличие от приведенных в работах [15—17], является не соединением, а твердым раствором:

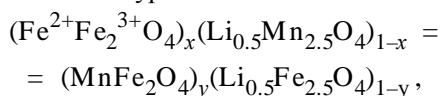


что согласуется со значением  $\Delta G_T^0=0$  для уравнения

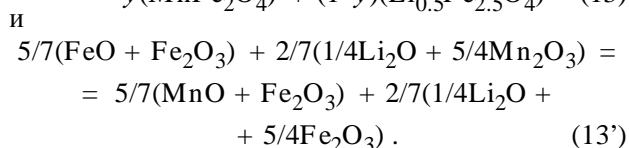
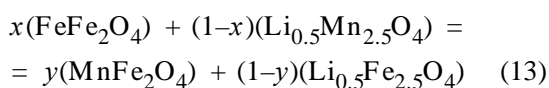


Соединениям  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$  отвечают экстремальные точки на зависимостях параметра решетки  $a$  (рисунок), точки Кюри  $T_K$  и магнитного момента  $n$  [5] от состава, что обусловлено сменой соединений  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Mn}^{3+}$ ) и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  на  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$  (ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$ ) соответственно. В остальных системах существуют только твердые растворы, что согласуется с линейным характером концентрационных зависимостей  $a$ ,  $T_K$ ,  $n$  (рисунок, [5]) и с выводами в работах [2, 3, 5].

Для нахождения участков растворов с аддитивной зависимостью свойств от состава в соответствии с работой [5] соединим на рисунке между собой все химические соединения прямыми линиями и определим среди них те, на которых происходит смена химических соединений и которые разбивают область растворов на такие участки. Очевидно, что выбор необходимо делать в точках пересечения. Рассмотрим точку  $A$ . В ней пересекаются линии, которым отвечают бинарные системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . Поскольку точка  $A$  одновременно принадлежит обеим системам, то ее состав можно записать уравнением:

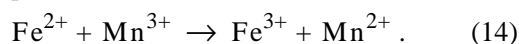


где  $x = y = 5/7$ , или в виде несмешивающихся оксидов:

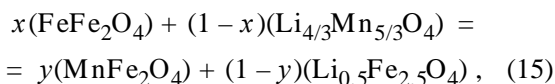


Найденное выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция, соответствующая уравнению (13'), протекает слева направо ( $\Delta G_T < 0$ ) и состав в точке  $A$  представляет собой твердый раствор, но не в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$  со сложной концентрационной зависимостью  $a$ ,  $T_K$ ,  $n$ , а в системе  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  — с ли-

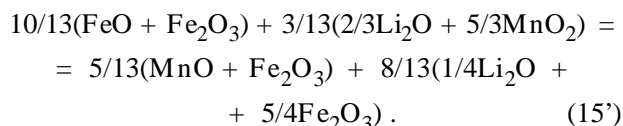
нейной (рисунок, [5]). В основе этого лежит ионное превращение по схеме:



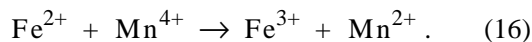
Аналогично состав в точке  $P$  можно выразить уравнениями:



где  $x = 10/13$ ,  $y = 5/13$ , и

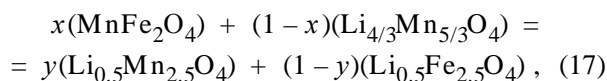


Значение  $\Delta G_T^0 < 0$  (табл. 2) и линейная зависимость  $a$ ,  $n$ ,  $T_K$  от состава (рисунок, [5]) также свидетельствуют об образовании на линии  $e\text{—}ж$  растворов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . Формирование этих соединений как компонентов растворов является следствием ионного превращения (14) и по схеме

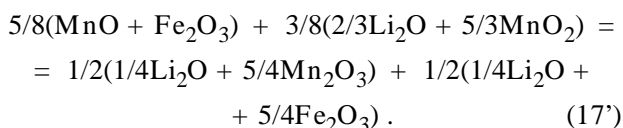


При движении в направлении к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от линии  $e\text{—}ж$  это соединение оказывается в избытке и раствор становится трехкомпонентным ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Следовательно, эта линия отсекает от контрационной области участок (треугольник), в пределах которого шпинельными компонентами, определяющими свойства твердых растворов, являются химические соединения, расположенные в его вершинах. Это подтверждается данными рисунка и работы [5], где показано согласие экспериментальных значений  $a$ ,  $T_K$  и  $n$  с рассчитанными по правилу аддитивности с учетом свойств этих соединений.

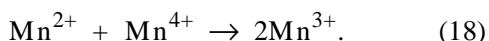
Состав в точке  $m$  (рисунок) можно записать уравнениями:



где  $x = 5/8$ ;  $y = 1/2$ , и



Выражение  $\Delta G_T^0$  для уравнения (17') (табл. 2) свидетельствует о термодинамической обоснованности ( $\Delta G_T^0 < 0$ ) образования соединений  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  в твердых растворах и ионного превращения по схеме:



Этот вывод коррелирует с линейной концентрационной зависимостью  $a$ ,  $T_K$ ,  $n$  на линии  $e-d$  и сложной — на линии  $ж-с$  (рисунок, [5]). Последняя является следствием изменения соединений на линии  $e-d$ . Она отсекает от области растворов треугольник ( $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ ) составов, значения  $n$ ,  $a$ ,  $T_K$  которых согласуются с вычисленными по правилу аддитивности (рисунок, [5]).

Анализировать раствор в точке пересечения линий  $e-d$  и  $o-c$  не имеет смысла, поскольку соединение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  существует только до линии  $e-ж$ . По этой же причине в оставшемся четырехугольнике растворов  $e-ж-g-d$  представляет интерес только состав в точке  $K$ . Его можно выразить уравнениями:

$$\begin{aligned} x(\text{MnFe}_2\text{O}_4) + (1-x)(\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4) &= \\ = y(\text{MnMn}_2\text{O}_4) + (1-y)(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $x = y = 5/9$ , и

$$\begin{aligned} 5/9(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 4/9(1/4\text{Li}_2\text{O} + 5/4\text{Mn}_2\text{O}_3) &= \\ = 5/9(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) + 4/9(1/4\text{Li}_2\text{O} + & \\ + 5/4\text{Fe}_2\text{O}_3). \end{aligned} \quad (19')$$

Вычисленное для (19')  $\Delta G_T^0=0$  свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (19), (19') описывают равновесие. Тогда компонентами раствора в точке  $K$ , а, следовательно, растворов всего четырехугольника, являются четыре соединения, расположенные в его углах. Поэтому свойства растворов можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из свойств этих соединений. Из рисунка видно согласие рассчитанных таким образом концентрационных зависимостей  $a$  (пунктир) с экспериментальными (точки) для состояния, отвечающего константе равновесия (19)  $K_p=1$ . Такой же результат получен и для  $T_K$  и  $n$  в работе [5]. Кроме того, в работах [3, 5] показано, что изменение температуры приводит к перераспределению катионов по узлам решетки и к крайним состояниям:  $K_p=0$  и  $\infty$ . Четырехугольник составов разбивается на треугольники  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $K_p=0$ ) и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$  ( $K_p=\infty$ ), свойства которых также описываются правилом аддитивности. На рисунке им соответствуют зависимости 3', 4', 5' и 3'', 4'', 5''.

Таким образом, термодинамический подход

позволил установить номенклатуру химических соединений и разбить область твердых растворов на участки с простой концентрационной зависимостью свойств, которые соответствуют полученным в работах [2, 3, 5] с помощью экспериментальных исследований. Причиной формирования таких участков является стремление системы к минимуму свободной энергии за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений, приводящих к образованию соответствующих химических соединений. Компонентами, определяющими свойства твердых растворов данного участка, являются те соединения, сочетание которых позволяет системе достичь наиболее устойчивого состояния.

Результаты работы позволяют определить следующую последовательность операций при получении зависимости состав—свойство предложенным методом: 1) нанести на концентрационном треугольнике все теоретически возможные химические соединения со структурой шпинели; 2) записать уравнения реакций оксидных превращений при образовании соединений внутри бинарных шпинельных систем, ограничивающих область составов, и рассчитать для них  $\Delta G_T^0$ ; 3) используя значения  $\Delta G_T^0$  и определение, однозначно установить химические соединения и соединить их между собой прямыми линиями; 4) рассчитать  $\Delta G_T^0$  реакций оксидных превращений при образовании шпинелей в точках пересечения бинарных систем, найти линии смены химических соединений и определенные ими участки составов; 5) рассчитать по правилу аддитивности свойства твердых растворов этих участков, исходя из свойств соединений, расположенных в их углах. Для четырехугольников составов такой расчет следует проводить с учетом методики, описанной в работе [5].

Автор благодарит профессора М.А. Зиновика за ценные советы.

**РЕЗЮМЕ.** На прикладі твердих розчинів зі структурою шпінелі в системі  $\text{Li—Mn—Fe—O}$  показана можливість отримання концентраційних залежностей параметра кристалічної решітки, точки Кюрі і магнітного моменту за допомогою розрахунку енергії Гіббса реакцій оксидних (йонних) перетворень при утворенні шпінелей. Запропонована послідовність виконання операцій при користуванні методом. Встановлено, що причиною розбиття області розчинів на ділянки з простою концентраційною залежністю структурно не чутливих властивостей є протікання характерних тільки для кожного з них енергетично вигідних йонних перетворень і утворення відповідних їм хімічних сполук.

SUMMARY. We suggest rational method of getting dependence on condense – quality in solid solutions with spinel structure based upon reactions changes of Gibb-son energy forming chemical solutions consisting of simple oxids without taking into account their mixing state. The correctness and prospects of the method is shown on the example of solutions in the system Li—Mn—Fe—O.

1. *Зиновик М.А.* Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1985.
2. *Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И.* // Докл. АН СССР. -1982. -**263**, № 4. -С. 885—889.
3. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1988. -**33**, № 5. -С. 1272—1276.
4. *Зиновик М.А.* // Там же. -1990. -**35**, № 6. -С. 1546—1552.
5. *Зиновик М.А.* // Там же. -1984. -**29**, № 7. -С. 1811—1817.
6. *Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б.* Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
7. *Щепеткин А.А.* Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд. УПИ, 1973.
8. *Schacher S.C., Hundley I.L., Block F.F.* // Metallurg. trans. -1970. -**1**. -Р. 2561—2564.
9. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1981. -**26**, № 8. -С. 1990—1994.
10. *Крупичка С.* Физика ферритов и окислов. -М.: Мир, 1976. -Т. 1, 2.
11. *Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др.* Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. -М.: Metallurgy, 1970.
12. *Жураковский Е.А., Киричок П.П.* Электронные состояния в ферромагнетиках. -К.: Наук. думка, 1985.
13. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. -М.: Metallurgy, 1968.
14. *Ремис Г.* Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1963 (Т. 1); 1966 (Т. 2).
15. *Горбанов Р.Ф., Орлов Г.Н., Захаров Р.Г. и др.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1978. -**242**, № 6. -С. 1347—1350.
16. *Baltzer P.K., White I.G.* // J. Appl. Phys. -1958. -**29**. -Р. 445—448.
17. *Wickham D.G., Grodt W.I.* // Phys. Chem. Solids. -1958. -**7**. -Р. 351—354.
18. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: Изд-во МГУ, 1973.
19. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1991. -**36**, № 12. -С. 3005—3014.
20. *Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др.* Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.