

**Е.В. Зиновик, В.В. Приседский, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, М.Б. Стругацкий**  
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ**  
**В СИСТЕМЕ Ni—Mn—Fe—O**

Впервые во всей концентрационной области системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  синтезированы обжигом на воздухе и в кислороде твердые растворы со структурой шпинели. Определены параметр кристаллической решетки  $a$ , точка Кюри  $T_c$ , магнитный момент насыщения  $\mu$  при 0 К. С помощью ранее разработанного метода рассчитаны энергии Гиббса реакций окисдных (ионных) превращений и зависимости  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  от состава, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Подтверждена корректность, рациональность и перспективность метода.

Твердые растворы со структурой шпинели применяют при синтезе материалов с функциональными свойствами. Однако более широкому их использованию при разработке новых материалов препятствует отсутствие аналитических зависимостей состав—свойство в многокомпонентных системах, что связано с высокой трудоемкостью их получения традиционными методами. Поэтому нами [1] предложен рациональный метод получения таких зависимостей. В настоящей работе поставлена задача проверить корректность этого метода при исследовании шпинельных твердых растворов в системе Ni—Mn—Fe—O, для которых указанные зависимости отсутствуют.

Шихту готовили по керамической технологии [2] путем смешивания и помола оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{MnO}_2$  квалификации ч.д.а., предварительного обжига на воздухе при 1070 К в течение 8 ч и повторного помола и обжига при тех же условиях. Из шихты прессовали таблетки. Образцы, предназначенные для обжига в кислороде, во избежание нежелательного перехода  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , формовали из исходной смеси оксидов без предварительного обжига. Состав, условия синтеза шпинельных твердых растворов, а также результаты фазового анализа образцов после окончательного обжига приведены в табл. 1. Для образца 7 данные взяты из работы [3]. По

мере увеличения концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  температуру обжига повышали. Синтез растворов проводили на воздухе, а с большим содержанием  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  (табл. 1, образцы 12–15) — в кислороде при давлении, равном 1 атм ( $1.01325 \cdot 10^5$  Па). Продолжительность выдержки во всех случаях составляла 20 ч. Образцы, синтезируемые на воздухе, закаливали посредством бы-

Т а б л и ц а 1  
 Состав и условия синтеза шпинельных оксидов в системе Ni—Mn—Fe—O

Образец	Система	Состав (x)	Атмосфера	T (обжига и закалки), К	Фазовый состав образца *
1	$(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$	0.15	Воздух	1670	S
2		0.25	”	1620	S
3		0.33	”	1520	S
4		0.50	”	1470	S
5		0.60	”	1370	S
6		0.80	”	1200	S
7		1.0	”	1085	S [3]
8	$(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$	0	”	1520	S
9		0.25	”	1470	S
10		0.33	”	1420	S
11		0.50	”	1270	S
12		0.60	O <sub>2</sub>	1020,	S
13		0.65	”	Медленное	S
14		0.85	”	охлаждение	S + F
15		1.0	”		S + F
16	$(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.25} \cdot (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$		Воздух	1370	S

\* S — шпинельная фаза, F — фаза другой структуры.

трого перемещения их при температуре обжига в холодную воду.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на аппарате ДРОН-3 методом порошков в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Монохроматором служил кристаллографит. Съемку проводили с использованием внутреннего и внешнего стандартов. Ошибка определения параметра кристаллической решетки  $a$  находилась в пределах  $\pm 0.0003$  нм. Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения  $\mu$  и точки Кюри  $T_c$  описаны нами в работах [4, 5]. Погрешность измерения  $\mu$  не превышала 3 %, а  $T_c$  —  $\pm 2$  К.

Из табл. 1 видно, что все образцы, за исключением 14, 15, состоят из шпинельной фазы\*. Образцы 14, 15 являются двухфазными, что, по-видимому, связано с недостаточным давлением кислорода в атмосфере обжига. Зависимости  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  от состава однофазных растворов представлены на рис. 1, 2. Они имеют сложный характер. Найдем их с помощью термодинамического подхода [1], используя лишь справочные данные по свойствам химических соединений. Для этого в соответствии с работой [1] на рис. 3 нанесены все формаль-

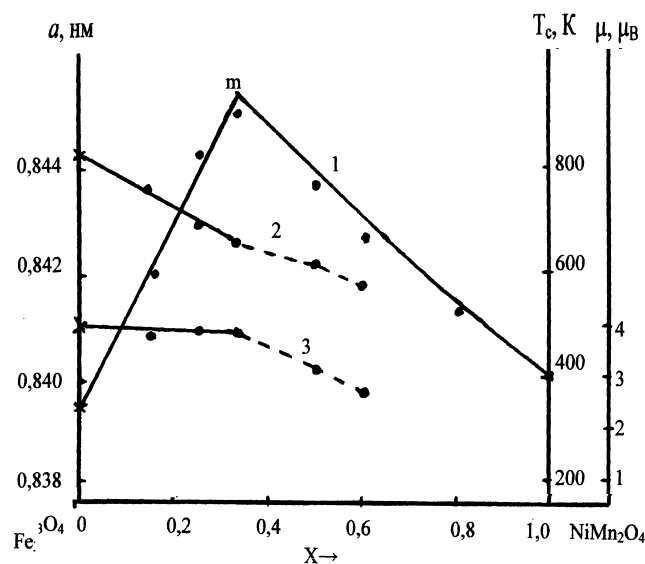


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  (1), точки Кюри  $T_c$  (2) и магнитного момента насыщения при 0 К (3) от состава твердых растворов  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ . Точки — эксперимент ( $x$  — данные [6, 7]), пунктирные линии — экспериментальные зависимости, сплошные — расчет.

\* Правильность заключения об однородном состоянии образцов по данным рентгенофазового анализа проверена и подтверждена исследованиями на электронном микроскопе образцов 4, 11 (табл. 1).

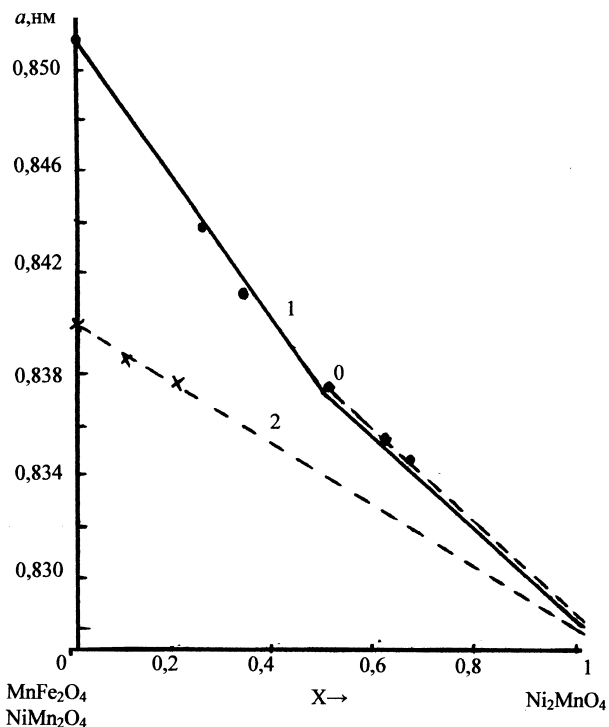


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  от состава твердых растворов: 1 —  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ ; 2 —  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x}$ . Точки — эксперимент ( $x$  — данные [3]), пунктирные линии — экспериментальные зависимости и их экстраполяция, сплошные — расчет.

но возможные в системе Ni—Mn—Fe—O моношпинели. При этом исходили из валентностей и их сочетаний, проявляемых металлами в шпинельной структуре, а также общей формулы шпинели —  $\text{M}_3\text{O}_4$  (M — металлы разных валентностей и природы) и электронейтральности [1].

Далее согласно данным [1] устанавливали, какие из моношпинелей являются химическими соединениями.

Оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4(2\text{NiO}\cdot\text{MnO}_2)$  являются соединениями, так как их свойства или ионный состав нельзя непрерывно перевести в свойства или ионный состав их составных частей изменением состава (критерии соединения [8—10]), поскольку последние имеют другую структуру и переход к ним сопровождается прерывностью фазового состава.

Шпинели  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  располагаются внутри шпинельных систем (рис. 3), поэтому их свойства можно непрерывно перевести в свойства составляющих изоструктурных оксидов. Прерывность возможна в ионном составе

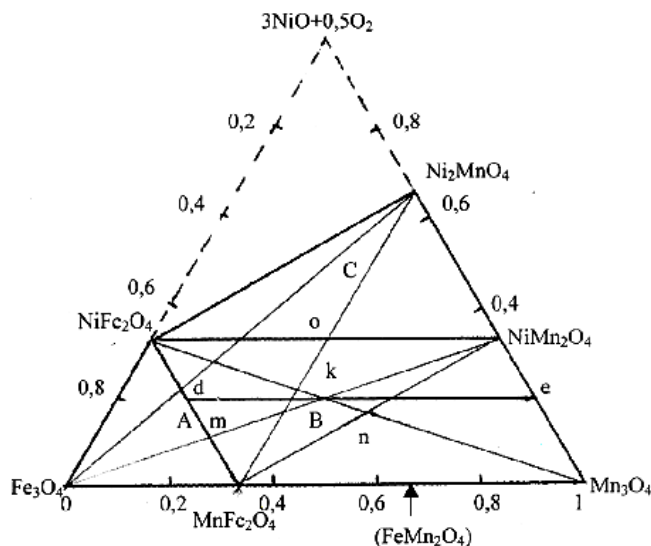


Рис. 3. Химические соединения и область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

[7, 8, 10]. Однако однозначное определение его представляет проблему, поэтому решим ее, как в работе [1], через энергию Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений, которую будем находить по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T. \quad (1)$$

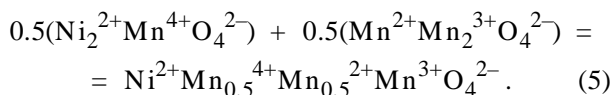
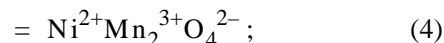
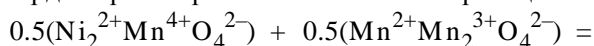
Изменения энтальпии и энтропии вычисляли по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (2)$$

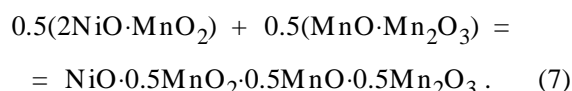
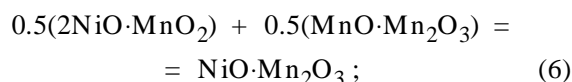
$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{нач}}, \quad (3)$$

где  $n_i$ ,  $\Delta H_{i,298}^0$ ,  $S_{i,298}^0$  — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпии и энтропии образования начальных и конечных веществ реакций;  $T$  — температура, К. Использовали данные работы [11]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

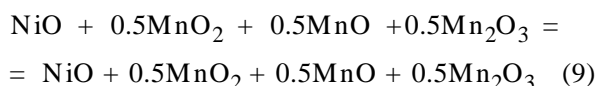
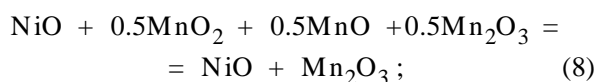
В системе  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ — $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. 3) возможно образование химического соединения или твердого раствора соответственно по реакциям:



Выразим члены уравнений (4), (5) через простые оксиды:

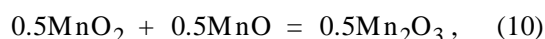


Видно, что уравнения (5), (7) описывают процесс образования шпинели без изменения ионного состава, а уравнения (4), (6) — с изменением. Влияние нестехиометрии на ионный состав сравнительно мало, поэтому не учитывалось. Общая составляющая — смешение оксидов — практически равноценна [1], опустим ее, записав члены реакции в виде свободных оксидов:



и будем сравнивать реакции по второй составляющей — изменению ионного (оксидного) состава — через  $\Delta G_T^0$ .

Уравнение (8) после сокращения имеет вид:



а 
$$\Delta H_{298}^0 = -0.5 \cdot 957.5 + 0.5 \cdot 521 + \\ + 0.5 \cdot 385.1 = -25.6 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_T^0 = 0.5 \cdot 0.110 - 0.5 \cdot 0.053 - 0.5 \cdot 0.062 =$$

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений в расчете на образование шпинельных оксидов в количестве 1 моль

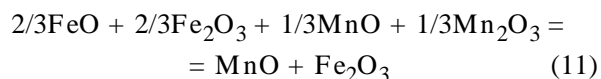
Уравнение	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	Уравнение	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
(8)	$-25.6 + 0.002T$	(13)	$35.0 - 0.007T$
(9)	0	(15)	$-35.0 + 0.007T$
(11)	$-35.0 + 0.007T$	(18)	$-25.6 + 0.002T$
(12)	0	(21)	0

$$= -0.002 \text{ кДж/град}, \Delta G_T^0 = -25.6 + 0.002T.$$

Видно, что знак  $\Delta G_T^0$  в пределах применяемых температур (табл. 1) определяется знаком  $\Delta H_{298}^0$ . Следовательно, оксидные превращения по уравнению (8) и соответствующие им ионные —  $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$  — энергетически подтверждаются. Смешение NiO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  приводит к образованию химического соединения  $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ .

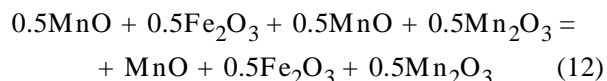
Для уравнения (9)  $\Delta G_T^0 = 0$ , что свидетельствует об отсутствии оксидных (ионных) превращений при формировании твердого раствора.

Аналогичным образом было установлено, что  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  является химическим соединением, образованию которого соответствуют оксидные превращения (ионные —  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ ) по реакции:

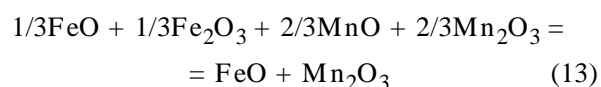


с  $\Delta G_T^0 < 0$  (табл. 2).

Составу  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  отвечает твердый раствор, который формируется согласно уравнению:

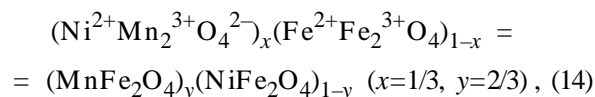


с  $\Delta G_T^0 = 0$ . Это подтверждается и тем обстоятельством, что предполагаемому химическому соединению с оксидным превращением (ионным —  $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) по реакции:

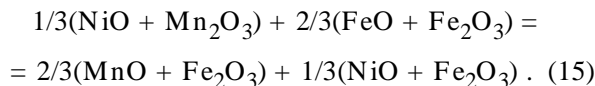


отвечает  $\Delta G_T^0 > 0$  (табл. 2).

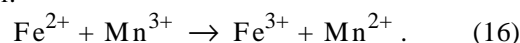
Далее [1], на рис. 3 между всеми химическими соединениями проведем прямые линии и в характерных точках их пересечения (*m*, *o*, *n*) найдем линии, на которых происходит изменение ионного состава (соединений) и которые разбивают область растворов на участки с аддитивными зависимостями свойств от состава. Поскольку эти точки одновременно принадлежат двум пересекающимся системам, то с помощью этих систем можно выразить их составы. Так, состав в точке *m* можно записать уравнением:



или в виде несмешивающихся оксидов:

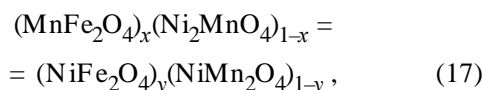


Выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция (15) протекает слева направо, поэтому состав в точке *m* представляет собой твердый раствор  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , а не  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Формирование этих соединений как компонентов раствора является следствием ионного превращения:

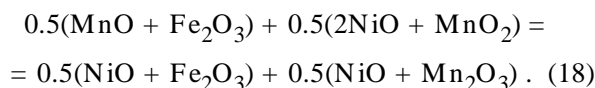


При движении от системы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ — $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 3) это соединение оказывается в избытке и раствор становится трехкомпонентным ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Следовательно, эта система отсекает от концентрационной области участок (треугольник) А (рис. 3), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

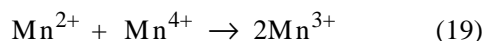
Состав в точке *o* выразим уравнением:



где  $x=y=0.5$ , или соответствующим ему уравнением:



Выражения  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствуют о том, что в точке *o* (а также и в системе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) происходит превращение ионов:



с образованием химических соединений  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  в качестве компонентов твердого раствора  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_y(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-y}$ .

По мере движения от этой системы к  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  раствор обогащается этим соединением и становится трехкомпонентным ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ ). В результате система (линия)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  отсекает от концентрационной области треугольник шпинельных растворов С (рис. 3), компонентами которых являются соединения, расположенные в его вершинах.

В оставшемся четырехугольнике растворов интерес представляет только точка *n* (рис. 3). Выразим ее состав с помощью пересекающихся в ней систем уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_y(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4)_{1-y}, \quad (20) \end{aligned}$$

где  $x=y=0.5$ , или по аналогии с уравнениями (4), (8) выражением:

$$\begin{aligned} & 0.5(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) = \\ & = 0.5(\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \quad (21) \end{aligned}$$

Вычисленное  $\Delta G_T^0=0$  свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (20), (21) описывают равновесие. Тогда компонентами твердых растворов четырехугольника В (рис. 3) являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Таким образом, согласно термодинамическому подходу [1], структурно нечувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого вывода оценим с помощью экспериментальных данных.

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

$$\begin{aligned} & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-3x}. \quad (22) \end{aligned}$$

Применяя для правой части (22) правило аддитивности и используя значения  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6, 7],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [12], находим:

$$a, \text{ нм} = 0.8394 + 0.0181x; \quad (23)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 545x; \quad (24)$$

$$\mu, \mu_B = 4.00 - 0.30x. \quad (25)$$

Из рис. 1 видно, что рассчитанные по уравнениям (23)—(25) зависимости  $a(x)$ ,  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$  (сплошные линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными (точки).

В интервале  $0.333 \leq x \leq 1.0$  растворы четырехкомпонентные, поэтому аналитически их составы установить не удастся. Найдем их графически [7]. Для определения состава, например, в точке К (рис. 3) проведем через нее прямую  $d\text{—}e$ , параллельную линиям  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—NiMn}_2\text{O}_4$ .

Из геометрического построения мольные доли соединений в точках  $d$ ,  $k$ ,  $e$  равны соответствующим долям длины противоположных концентрационных отрезков, на которые эти точки делят систему. Так, точка  $d$  делит систему  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$  на отрезки  $d\text{—MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $d\text{—NiFe}_2\text{O}_4$ , длины которых по отношению к их суммарной длине составляют соответственно 0.6 и 0.4. Следовательно, точке  $d$  отвечает состав  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$ , а точке  $e$  —  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.4}$  (условие параллельности противоположных сторон четырехугольника). Тогда состав в точке  $k$  можно записать через составы растворов в точках  $d$ ,  $e$  и доли длин отрезков  $d\text{—}k$ ,  $k\text{—}e$ , которые равны соответственно 0.4 и 0.6:

$$\begin{aligned} & [(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}]_{0.6}[(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6} \\ & (\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.4}]_{0.4}. \quad (26) \end{aligned}$$

После раскрытия квадратных скобок получаем окончательный состав:

$$\begin{aligned} & (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.24} \\ & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.16}. \quad (27) \end{aligned}$$

Далее, из равенства для состава в точке К (рис. 3):

$$\begin{aligned} & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.24} \\ & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.16} \quad (28) \end{aligned}$$

находим  $x=0.6$ . С учетом (28) рассчитаем  $a$  для  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$  (рис. 1,  $k$ ), исходя из значений  $a$  [12] соединений — компонентов раствора:

$$\begin{aligned} a, \text{ нм} & = 0.8341 \cdot 0.36 + 0.8511 \cdot 0.24 + \\ & + 0.8399 \cdot 0.24 + 0.8558 \cdot 0.16 = 0.8430. \end{aligned}$$

Полученная таким образом зависимость  $a(x)$  (рис. 1, линия) хорошо согласуется с экспериментом (точки). Отсутствие справочных данных для  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  не позволило рассчитать зависимости  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$ .

Система  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  пересекает участки твердых растворов В, С (рис. 2, 3) соответственно с четырьмя ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) и тремя ( $0.5 \leq x \leq 1.0$ ) шпинельными компонентами (соединениями). Зависимость  $a(x)$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$  получали с помощью геометрических построений (описано выше) и расчетов по правилу аддитивности с учетом значений параметра кристаллической решетки:  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Из рис. 2 видно хорошее согласие рассчи-

танных и экспериментальных данных. Такое же согласие ( $a_p=0.8452$  нм,  $a_3=0.8450$  нм) наблюдается и для твердого раствора —  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$  (рис. 3, точка  $n'$ , табл. 1, образец 16).

В интервале  $0.5 \leq x \leq 1.0$  трехкомпонентный состав твердых растворов можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_{2x-1}. \end{aligned} \quad (29)$$

Применяя для правой части уравнения (29) правило аддитивности и используя значения  $a$  для  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ , находим:

$$a(x) = 0.8460 - 0.0180x. \quad (30)$$

Для  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  параметр решетки найден ( $a = 0.8280 \pm 0.0003$  нм) из экстраполяции наших экспериментальных данных и работы [3] по двум системам в пределах концентрационного участка С (рис. 2). Рассчитанная по уравнению (30) зависимость  $a(x)$  также коррелирует с экспериментальными данными.

Изменение характера зависимостей  $a(x)$ ,  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$  в системе  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$  при  $x=0.333$  (рис. 1, точка  $m$ ) и в системе  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  при  $x=0.5$  (рис. 2, точка  $O$ ) обусловлены сменой химических соединений и ионного состава в твердых растворах. Этот вывод согласуется с выводом, сделанным выше по данным термодинамических расчетов.

Таким образом, проведенные в работе исследования подтверждают корректность, рациональность и перспективность термодинамического подхода [1] при получении зависимостей свойств от состава в многокомпонентных системах оксидов со структурой шпинели.

РЕЗЮМЕ. Вперше у всій концентраційній області системи  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  синтезо-

вані випалом на повітрі і в кисні тверді розчини зі структурою шпинелі. Визначено параметр кристалічної решітки  $a$ , точка Кюрі  $T_c$ , магнітний момент насичення при 0 К. За допомогою раніше розробленого методу розраховані енергії Гіббса реакцій оксидних (йонних) перетворень та залежності  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  від складу, які добре узгоджуються з експериментальними даними. Підтверджено коректність, раціональність та перспективність методу.

SUMMARY. For the first time in the whole concentration area of the system  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$  synthesized by burning on air and in oxygen solid solutions with structure spinel. Crystal lattice  $a$  parameter, Curie  $T_c$  point, magnet moment of saturation in 0 K are defined. With the help of the worked out method Gibbs energies of oxide transformation reactions and dependence  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  on the composition which agree with the experimental data are calculated. Correctness, rationality and perspectiveness are acknowledged.

1. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
2. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпитейн Б.Ш. Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
3. Wickham D.G. // I. Inorg. Nucl. Chem. -1964. -26. -Р. 1369—1373.
4. Зиновик М.А., Найден Е.П., Жилияков С.М. // Изв. вузов. Физика. -1975. -№ 10. -С. 114—117.
5. Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория. -1974. -№ 4. -С. 409—412.
6. Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. -1982. -263, № 4. -С. 885—889.
7. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 7. -С. 1811—1817.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1966.
9. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 8. -С. 1990—1994.
10. Зиновик М.А. // Там же. -1988. -33, № 5. -С. 1272—1276.
11. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.
12. Зиновик М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1998. -34, № 12. - С. 1472—1476.