

УДК 541.65

ХИМИЯ

В. И. ПОНОМАРЕВ, И. Н. ДУБРОВИНА, Р. Г. ЗАХАРОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ, А. А. ЩЕПЕТКИН

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В СИСТЕМЕ Mn — V — Fe — O

Шпинельные соединения, в состав которых входят ионы металлов переменной валентности, могут обладать комплексом ценных физико-химических свойств (¹).

Нами изучалась часть шпинельной области, ограниченная соединениями Mn_3O_4 , Mn_2VO_4 , Fe_2VO_4 , Fe_3O_4 , в четырехкомпонентной системе Mn—V—Fe—O (рис. 1). Особенностью этой системы является то, что все три иона металла обладают переменной валентностью. Это обстоятельство затрудняет синтез шпинельных твердых растворов на основе металлов требуемой степени окисления. К настоящему времени изучены лишь некоторые частные разрезы этой системы (^{2, 3}).

Синтез проводили по керамической технологии. Образцы обжигали в атмосфере очищенного от примесей кислорода CO_2 при температуре $1100^\circ C$ в течение 25—50 час.

Рентгенографический анализ проводили на аппарате ДРОН-0,5 в $FeK\alpha$ излучении. Намагниченность насыщения определяли по методу Штеблеяна (⁴) путем экстраполяции результатов измерений к $0^\circ K$ с учетом закона «три вторых» (⁵).

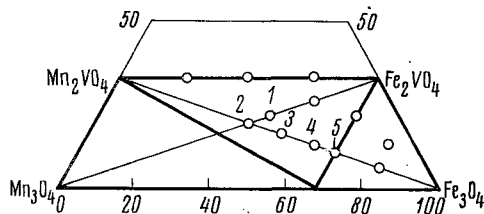


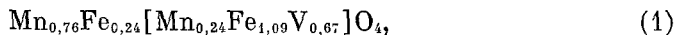
Рис. 1. Шпинельные соединения в системе Mn—V—Fe—O

Для составов, обозначенных на рисунке кружками, найдены зависимости параметра кристаллической решетки $a(c)$ (⁶) и величины магнитного момента насыщения. Средний состав $Mn_{1,00}Fe_{1,33}V_{0,67}O_4$ был подвергнут нейтронографическому исследованию. Нейтронограммы снимали при температурах

4,2 и $88^\circ K$ и при температуре, превышавшей точку Кюри. Длина волны нейтронов составляла $1,07 \text{ \AA}$.

Анализ нейтронограмм, снятых при температурах 4,2 и $88^\circ K$, показал, что магнитное упорядочение в твердом растворе $Mn_{1,00}Fe_{1,33}V_{0,67}O_4$ отвечает неелевскому типу (⁷).

Сравнение интенсивностей дифракционных линий, вычисленных для различных вариантов катионного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам шпинельной структуры, с экспериментально найденными (нейтронограмма, снятая при температуре, превышавшей точку Кюри) показало, что оптимальное их согласие имеет место при следующем варианте:



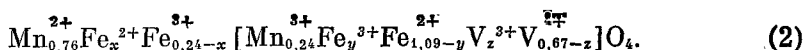
где в квадратные скобки заключены ионы, расположенные в октаэдрической подрешетке.

Так как условия синтеза исключали заметное присутствие ионов марганца в виде Mn^{4+} , а ионов ванадия в виде V^{5+} , а также принимая, что трех-

Структурные характеристики некоторых твердых растворов шпинельного типа в системе $Mn-V-Fe-O$

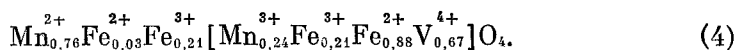
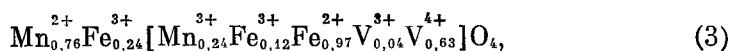
№ п.п.	Шпинельная фаза	Концентрации компонентов	Катионное распределение (расчет)	n_B, μ_B	
				расчет	эксп.
1	$Mn_{1,00}Fe_{1,33}V_{0,67}$	$(Mn_2VO_4)_{0,33}(MnFe_2O_4)_{0,33}(Fe_2VO_4)_{0,34}$	$Mn_{0,76}^{2+}Fe_{0,24}^{3+}[V_{0,67}^{4+}Mn_{0,24}^{3+}Fe_{0,90}^{2+}Fe_{0,19}^{3+}]$	1,18	1,06
2	$Mn_{1,20}Fe_{1,20}V_{0,6}$	$(Mn_2VO_4)_{0,40}(MnFe_2O_4)_{0,40}(Fe_2VO_4)_{0,20}$	$Mn_{0,72}^{2+}Fe_{0,28}^{3+}[V_{0,60}^{4+}Mn_{0,48}^{3+}Fe_{0,88}^{2+}Fe_{0,04}^{3+}]$	1,24	1,10
3	$Mn_{1,00}Fe_{1,50}V_{0,50}$	$(Mn_2VO_4)_{0,25}(MnFe_2O_4)_{0,50}(Fe_2VO_4)_{0,25}$	$Mn_{0,65}^{2+}Fe_{0,35}^{3+}[V_{0,50}^{4+}Mn_{0,35}^{3+}Fe_{0,85}^{2+}Fe_{0,30}^{3+}]$	1,80	1,90
4	$Mn_{0,80}Fe_{1,50}V_{0,40}$	$(Mn_2VO_4)_{0,10}(MnFe_2O_4)_{0,60}(Fe_2VO_4)_{0,30}$	$Mn_{0,58}^{2+}Fe_{0,42}^{3+}[V_{0,40}^{4+}Mn_{0,22}^{3+}Fe_{0,82}^{2+}Fe_{0,50}^{3+}]$	2,40	2,60
5	$Mn_{0,67}Fe_{2,00}V_{0,33}$	$(MnFe_2O_4)_{0,67}(Fe_2VO_4)_{0,33}$	$Mn_{0,54}^{2+}Fe_{0,46}^{3+}[V_{0,33}^{4+}Mn_{0,13}^{3+}Fe_{0,80}^{2+}Fe_{0,74}^{3+}]$	2,75	2,90

валентный марганец локализован только в октаэдрической подрешетке (³), возможное распределение металлических ионов по подрешеткам шпинельной структуры с учетом их валентного состояния можно представить в виде:



В (2) принято также, что реакция «электронного обмена» $Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Mn^{3+}$ в октаэдрической подрешетке сдвинута вправо (⁹).

Экспериментально найденное значение магнитного момента насыщения составляло 1,06 μ_B . С учетом этой величины и условия электронейтральности решетки параметры x, y, z могут принимать только два физических оправданных набора значений: 1) $x=0, y=0,12, z=0,04$; 2) $x=0,03, y=0,21, z=0$, которым отвечают близкие кристаллохимические формулы:



Можно заключить, что двухвалентное железо практически полностью сосредоточено в октаэдрической подрешетке. Ионы же ванадия можно с достаточной степенью точности считать находящимися в четырехвалентном состоянии. При этих условиях и записана в табл. 1 кристаллохимическая формула для обсуждаемого состава.

В этой схеме проанализированы экспериментальные данные и для ряда других твердых растворов, расположенных в концентрационном треугольнике (см. рис. 1, составы 1–5) вблизи состава $Mn_{1,00}Fe_{1,33}V_{0,67}O_4$. Результаты суммированы в табл. 1. Здесь состав твердого раствора представлен с помощью триангуляции шпинельной области на частные концентрационные треугольники (¹⁰). Для компонентов, расположенных в вершинах концентрационного треугольника $Mn_2VO_4-Fe_2VO_4-MnFe_2O_4$, приняты распределения в виде: $Mn[MnV]O_4, Fe[FeV]O_4, Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Mn_{0,2}^{3+}Fe_{0,2}^{2+}Fe_{1,6}^{3+}]O_4$ (^{11–13}).

В табл. 1 приведены кристаллохимические формулы обсуждаемых твердых растворов. В последнем столбце показаны вычисленные по этим формулам согласно модели Нееля магнитные моменты насыщения, здесь же приведены их экспериментальные величины. Если учесть, что при расчете использовались только спиновые составляющие магнитных моментов, то согласие

экспериментальных и расчетных данных можно считать вполне удовлетворительным.

Предложенные кристаллохимические формулы шпинельных твердых растворов системы $Mn-V-Fe-O$ представляют интерес для интерпретации концентрационных зависимостей физико-химических свойств твердых растворов окислов на основе металлов с переменной валентностью.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
18 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Журавлев, Химия и технология ферритов, Л., «Химия», 1970. ² M. Lén-
sen, Annal. chim., Ser. 14, v. 4, 891 (1959). ³ И. А. Леонтьева, Ю. Н. Курушин и др.,
ДАН, т. 170, № 4, 901 (1966). ⁴ F. Stäblein, K. Schrecker, Zs. anorg. u. allgem. Chem.,
B. 174, 193 (1928). ⁵ F. S. Bloch, Physik, v. 61, 206 (1930). ⁶ В. И. Пономарев, Р. Г.
Захаров, А. А. Щепеткин, Сб.: Физические и физико-химические свойства ферритов
Минск, «Наука и техника», 1975, стр. 63. ⁷ L. Neel, Ann. Phys. Paris, v. 3, 137 (1948).
⁸ J. D. Dunitz, L. E. Orgel, Phys. Chem. Solids, v. 3, 318 (1957). ⁹ Ю. Д. Третьяков,
Термодинамика ферритов, М., «Химия», 1967. ¹⁰ А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров,
ДАН, т. 193, № 3, 609 (1970). ¹¹ J. C. Bernier, P. Poix, A. Michel, Bull. Soc. chim.
France, № 8-9, 1724 (1963). ¹² S. Krupicka, K. Zaveta, Czechoslov. J. Phys., v. 9, 324
(1954). ¹³ J. C. Bernier, P. Poix, Annal. chim., Ser. 14, v. 2, № 2, 81 (1967).