

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

B. K. Kasenov, S. T. Edil'baeva, Sh. B. Kasenova, Zh. I. Sagintaeva, S. Zh. Davrenbekov, Zh. K. Tuhmetova, M. A. Akubaeva, A thermodynamic investigation of  $\text{NdMe}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Me — Li, Na, K) manganites in the range from 298.15 to 673 K, *TVT*, 2010, Volume 48, Issue 2, 217–223

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.169

February 11, 2025, 11:44:31



УДК 536.7+546.65+546.711/.717

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАНГАНИТОВ NdMe<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Me – Li, Na, K) В ИНТЕРВАЛЕ 298.15–673 К

© 2010 г. Б. К. Касенов, С. Т. Едилбаева, Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева,  
С. Ж. Давренбеков, Ж. К. Тухметова, М. А. Акубаева

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»»

Министерства образования и науки Республики Казахстан, г. Караганда

Поступила в редакцию 01.04.2008 г.

Высокотемпературным синтезом по керамической технологии получены новые манганиты NdMe<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Me – Li, Na, K). Методом порошковой рентгенографии установлено, что соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, определены параметры их кристаллических решеток. Методом динамической калориметрии в интервале 298.15–673 К определены теплоемкости манганитов, при этом выявлено наличие фазовых переходов II рода. С учетом фазовых переходов выведены уравнения, описывающие зависимость  $C_p^0 \sim f(T)$ , в интервале 298.15–673 К. При 303–503 К исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления манганитов, которые также подтверждают наличие в них фазовых переходов II рода.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердофазные материалы практически можно считать основой современной электронной техники: СВЧ, лазерной, радиотехники, оптики, вычислительной техники и прочих ее видов [1, 2]. Исторически первой в электронной технике была использована керамика: поликристаллические материалы, получаемые преимущественно спеканием порошков. Многие из этих материалов обладают комплексами уникальных свойств и не имеют альтернативы. По составу твердофазные материалы достаточно разнообразны, важнейшим классом из них являются сложные оксиды (манганиты, ферриты, кобальтаты, купраты, ниобаты, молибдаты, манганаты и другие соединения щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов и их различные более сложные сочетания).

Цель настоящей работы – калориметрическое исследование теплоемкостей манганитов NdMe<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Me – Li, Na, K) в интервале 298.15–673 К.

Новые манганиты синтезированы твердофазным взаимодействием при высокой температуре стехиометрических количеств оксидов Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос. ч.), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбонатов щелочных металлов и стронция квалификации ч.д.а. Методом рентгенографии установлено, что манганиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии со следующими параметрами кристаллической решетки: NdLi<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a = 10.88 \text{ \AA}$ ;  $c = 9.52 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1126.9 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент}} = 4.95 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 4.87 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$ ;

NdNa<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a = 10.73 \text{ \AA}$ ;  $c = 10.66 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1227.3 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент}} = 4.80 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 4.73 \pm 0.07 \text{ г/см}^3$ ; NdK<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> –  $a = 10.87 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.71 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1382.6 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент}} = 4.50 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 4.43 \pm 0.09 \text{ г/см}^3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобарная теплоемкость ферритов исследовалась в интервале температур 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2.5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составил  $\pm 10.0\%$ . Градуировка прибора проводилась путем определения тепловой проводимости тепломера  $K_T$  [3, 4]. С этой целью проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Время запаздывания достижения необходимой температуры фиксировалось с помощью микровольтамперметра Ф-136 и серийного секундомера СЭЦ-100 с шагом 25 К. Теплоемкости образцов были измерены также через 25 К. При каждой температуре проводилось по пять параллельных опытов, результаты усреднялись по [5], откуда вычислены случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ ) для значений  $C_{p(\text{уд})}$  (удельных) и  $C_{p(\text{м})}^0$  (мольных) теплоемкостей.

Проверка работы прибора определялась измерением теплоемкости образца из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в интервале 298.15–673 К. Полученное значение

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$T, K$	$C_{P(уд)} \pm \Delta, Дж/(г К)$	$C_{P(м)}^{\circ} \pm \Delta, Дж/(моль К)$	$T, K$	$C_{P(уд)} \pm \Delta, Дж/(г К)$	$C_{P(м)}^{\circ} \pm \Delta, Дж/(моль К)$
298.15	0.745 ± 0.039	76 ± 4	498	1.026 ± 0.078	105 ± 8
323	0.805 ± 0.059	82 ± 6	523	1.055 ± 0.088	108 ± 9
348	0.881 ± 0.069	90 ± 7	548	1.072 ± 0.059	109 ± 6
373	0.904 ± 0.049	92 ± 5	573	1.091 ± 0.079	111 ± 8
398	0.935 ± 0.069	95 ± 7	598	1.106 ± 0.059	113 ± 6
423	0.963 ± 0.079	98 ± 8	623	1.138 ± 0.049	115 ± 5
448	0.995 ± 0.049	101 ± 5	648	1.140 ± 0.079	116 ± 8
473	1.013 ± 0.069	103 ± 7	673	1.155 ± 0.059	118 ± 6

$C_p^{\circ}(298.15)Al_2O_3 = 76.0$  Дж/(моль К) в пределах погрешности прибора удовлетворительно согласуется с его рекомендованным значением 79.0 Дж/(моль К) [6, 7].

В табл. 1 приведены экспериментальные значения теплоемкости  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале 298.15–673 К, измеренные нами на калориметре ИТ-С-400.

О корректности полученных результатов по  $C_p^{\circ}(T)Al_2O_3$  можно также сказать следующее. Наряду с удовлетворительным совпадением опытных и литературных данных по  $C_p^{\circ}(298.15) Al_2O_3$  наблюдается хорошее согласие его значений, полученных интерполяцией опытных данных I с литературными данными II [7] при различных температурах: 400 К (I – 95.1; II – 96.2), 500 К (I – 105.7; II – 106.0), 600 К (I – 113.1; II – 112.9 Дж/(моль К)).

Из данных табл. 1 можно получить уравнение температурной зависимости теплоемкости  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Дж/(моль К)]

$$C_p^{\circ} = (99.3 \pm 6.3) + (37.2 \pm 2.3) \times 10^{-3} T - (30.4 \pm 1.9) \times 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

В табл. 2 приведены данные по удельной и мольной теплоемкостям образцов. Графическая зависимость  $C_p^{\circ} \sim f(T)$  представлена на рис. 1.

Далее для выяснения природы наблюдаемых на кривой зависимости  $C_p^{\circ} \sim f(T)$  эффектов фазового перехода II рода нами проведены электрофизические исследования манганитов.

Исследование электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления) при  $\Delta T = 303$ –503 К проводилось путем измерения электроемкости образцов на серийном приборе Е7-8 (измеритель  $L, C, R$ ) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме со временем выдержки при каждой фиксированной температуре. Измерения проводились через 10 К.

Предварительно изготавливались плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1.3 мм со связующей добавкой (~1.5%). Прессование осуществлялось под давлением 20 кг/см<sup>2</sup>. Полученные диски обжигались в силитовой печи при 1000°C в течение шести часов.

С целью придания достаточной для проведения эксперимента прочности образцы выдерживали в течение восьми часов при температуре 600°C. Далее проводилось их тщательное двухстороннее шлифование. Применена двухэлектродная система, электроды нанесены вжиганием серебряной пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из электроемкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией  $D$  и напряженностью электрического поля  $E$  использована схема Сойера–Тауэра. Визуальное наблюдение  $D$  ( $E$  – петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротивления 6 МОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0.15 мкФ. Частота генератора – 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещались в печь, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру В2-34 с погрешностью  $\pm 0.1$  мВ. Скорость изменения температуры ~5 К/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, видно, что на зависимостях  $C_p^{\circ} \sim f(T)$  для NdLi<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 348 и 523 К, NdNa<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 323 и 523 К, NdK<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 448 и 523 К имеются аномальные пики, которые, по-видимому, относятся к фазовым переходам II рода. Эти переходы, возможно, связаны с катионными перераспределениями, вызванными изменениями коэффициентов термического расширения, электрического сопротивления, диэлектрической про-

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкостей манганитов  $NdMe_3^I Sr_3Mn_4O_{12}$  ( $Me^I - Li, Na, K$ )

$T, K$	$C_{(уд)} \pm \Delta, Дж/(г К)$	$C_{P(м)}^{\circ} \pm \Delta, Дж/(моль К)$	$T, K$	$C_{(уд)} \pm \Delta, Дж/(г К)$	$C_{P(м)}^{\circ} \pm \Delta, Дж/(моль К)$
$NdLi_3Sr_3Mn_4O_{12}$					
298.15	$0.617 \pm 0.044$	$518 \pm 37$	498	$0.803 \pm 0.051$	$675 \pm 43$
323	$0.658 \pm 0.025$	$552 \pm 21$	523	$0.811 \pm 0.041$	$681 \pm 34$
348	$0.674 \pm 0.031$	$566 \pm 26$	548	$0.710 \pm 0.057$	$596 \pm 48$
373	$0.564 \pm 0.055$	$474 \pm 46$	573	$0.767 \pm 0.042$	$644 \pm 35$
398	$0.670 \pm 0.026$	$563 \pm 22$	598	$0.798 \pm 0.042$	$670 \pm 35$
423	$0.719 \pm 0.030$	$604 \pm 25$	623	$0.813 \pm 0.043$	$682 \pm 36$
448	$0.733 \pm 0.056$	$615 \pm 47$	648	$0.836 \pm 0.063$	$702 \pm 53$
473	$0.754 \pm 0.044$	$633 \pm 37$	673	$0.859 \pm 0.055$	$721 \pm 46$
$NdNa_3Sr_3Mn_4O_{12}$					
298.15	$0.625 \pm 0.044$	$555 \pm 39$	498	$0.868 \pm 0.059$	$771 \pm 52$
323	$0.644 \pm 0.032$	$572 \pm 28$	523	$0.882 \pm 0.046$	$783 \pm 41$
348	$0.574 \pm 0.025$	$510 \pm 22$	548	$0.757 \pm 0.054$	$672 \pm 48$
373	$0.524 \pm 0.030$	$465 \pm 27$	573	$0.783 \pm 0.051$	$695 \pm 45$
398	$0.658 \pm 0.047$	$584 \pm 42$	598	$0.806 \pm 0.050$	$715 \pm 44$
423	$0.774 \pm 0.035$	$687 \pm 31$	623	$0.844 \pm 0.064$	$749 \pm 57$
448	$0.832 \pm 0.046$	$738 \pm 41$	648	$0.861 \pm 0.069$	$764 \pm 61$
473	$0.851 \pm 0.043$	$755 \pm 38$	673	$0.876 \pm 0.060$	$777 \pm 53$
$NdK_3Sr_3Mn_4O_{12}$					
298.15	$0.509 \pm 0.033$	$476 \pm 31$	498	$0.684 \pm 0.048$	$640 \pm 45$
323	$0.549 \pm 0.038$	$514 \pm 36$	523	$0.723 \pm 0.051$	$677 \pm 48$
348	$0.569 \pm 0.025$	$533 \pm 23$	548	$0.598 \pm 0.045$	$560 \pm 42$
373	$0.592 \pm 0.034$	$555 \pm 32$	573	$0.577 \pm 0.051$	$540 \pm 48$
398	$0.618 \pm 0.054$	$579 \pm 51$	598	$0.563 \pm 0.044$	$527 \pm 41$
423	$0.624 \pm 0.053$	$584 \pm 50$	623	$0.658 \pm 0.045$	$616 \pm 42$
448	$0.636 \pm 0.050$	$595 \pm 47$	648	$0.679 \pm 0.035$	$635 \pm 33$
473	$0.605 \pm 0.044$	$567 \pm 41$	673	$0.698 \pm 0.057$	$654 \pm 53$

нищаемости и эффектами Шоттки. Известно [8], что соединения, имеющие в своем составе парамагнитные ионы переходных металлов (особенно 4f-элементов), испытывают аномалии теплоемкости, обусловленные электронными переходами (эффектами Шоттки).

С учетом наличия фазовых переходов были рассчитаны уравнения зависимости  $C_p^{\circ} \sim f(T)$ , которые представлены в табл. 3.

Как видно из данных рис. 2, исследования электрофизических свойств манганитов также подтвердили наличие в них фазовых переходов II рода. На кривых зависимостей диэлектрической проницаемости  $lg \epsilon \sim f(T)$  и электросопротивления  $lg R \sim f(T)$  от температуры наблюдаются соответственно максимумы (при  $lg \epsilon$ ) и минимумы (при  $lg R$ ) у  $NdLi_3Sr_3Mn_4O_{12}$  при 373 К, у  $NdNa_3Sr_3Mn_4O_{12}$  при

323 К и у  $NdK_3Sr_3Mn_4O_{12}$  при 443 К, которые неплохо согласуются с данными калориметрических исследований. При этих температурах полупроводниковый характер проводимости изменяется на металлический. У  $NdLi_3Sr_3Mn_4O_{12}$  в интервалах 303–343 К и 373–493 К характер зависимости электросопротивления от температуры является полупроводниковым с шириной запрещенной зоны 0.13 эв и 0.09 эв соответственно. В исследованном интервале температур  $NdNa_3Sr_3Mn_4O_{12}$  проявляет полупроводниковые свойства при  $\Delta T = 303–323$  К ( $\Delta E = 0.02$  эв) и  $\Delta T = 373–393$  К ( $\Delta E = 0.017$  эв). Как было указано выше,  $NdK_3Sr_3Mn_4O_{12}$  имеет очень резкий скачок изменения диэлектрической проницаемости и электросопротивления при 443 К, когда полупроводниковый характер проводимости переходит к металлическому. При  $\Delta T = 303–443$  К ширина запрещенной зоны равна 0.07 эв.

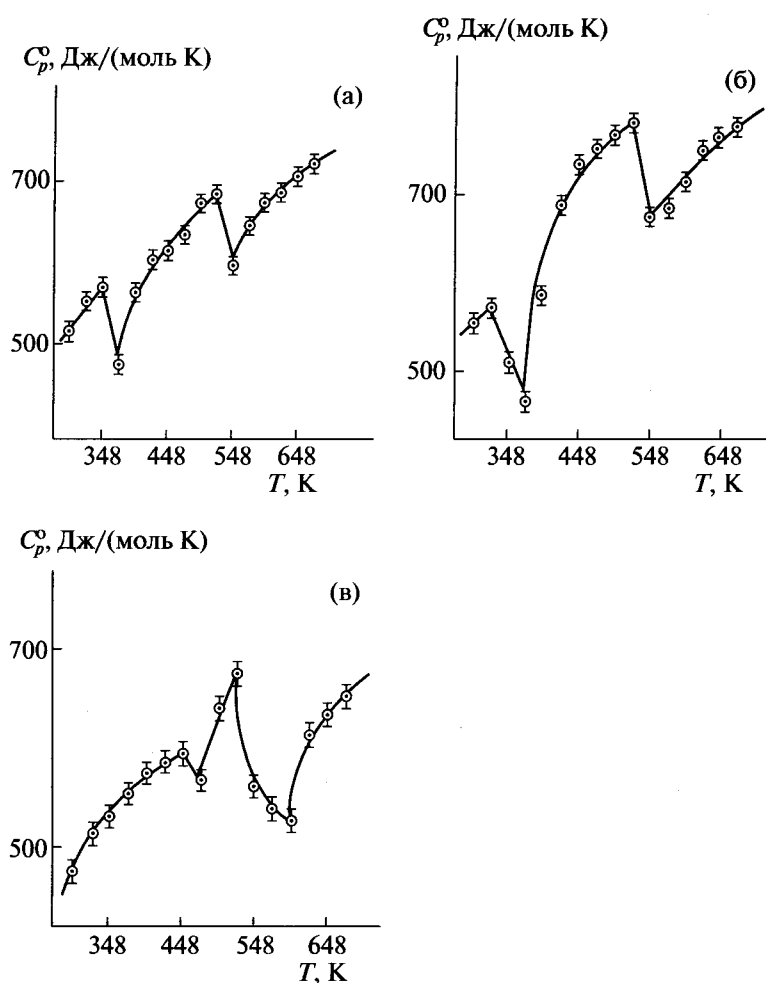


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкостей манганитов: (а) –  $\text{NdLi}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (б) –  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (в) –  $\text{NdK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

### РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ

В работе [9] авторами данной статьи разработан приближенный метод расчета стандартной энтальпии образования соединений данного состава, суть которого заключается в следующем.

В связи с отсутствием в фундаментальных справочниках величин стандартной энтальпии образования солей на основе марганца (III) в первом приближении проанализированы данные по теплотам образования перманганатов и оксидов редкоземельных элементов щелочных, щелочноземельных металлов, как единственных ключевых источников, имеющих в литературе [10–12].

Методом ионных инкрементов на основании значения энтальпийного инкремента  $[\Delta_f H^\circ(298.15)]$  иона  $\text{MnO}_4^-$  и коэффициентов подобия ( $K$ ), значения которых для разновалентных катионов представлены в [13], рассчитаны  $\Delta_f H^\circ(298.15)$  перманганатов, отсутствующих в справочниках.

1. Коэффициент подобия  $K_1$  найден по соотношению

$$K_1 = \frac{\Delta_f H^\circ(298.15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3}, \quad (2)$$

где энтальпия образования из оксидов манганатов лантоноидов приближенно оценена по схеме

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 &= \\ &= 0.5\Delta_f H^\circ(298.15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1.5\Delta_f H^\circ(298.15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (3)$$

2. Найден коэффициент подобия  $K_2$  по схеме

$$K_2 = \frac{\Delta_f H^\circ(298.15)\text{MeMnO}_4}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15)\text{MeMnO}_4}. \quad (4)$$

Здесь энтальпия образования из оксидов щелочных металлов (Me) аналогично (3) вычисляется по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15)\text{MeMnO}_4 &= \\ &= 0.5\Delta_f H^\circ(298.15)\text{Me}_2\text{O}_3 + \\ &+ 0.5\Delta_f H^\circ(298.15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (5)$$

Таблица 3. Уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов NdMe<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Me – Li, Na, K)

Соединение	Кoeffициенты уравнения			ΔT, K
	C <sub>p</sub> <sup>o</sup> = a + bT + cT <sup>-2</sup> , Дж/(моль К)			
	a	b × 10 <sup>-3</sup>	-c × 10 <sup>5</sup>	
NdLi <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	231 ± 14	963 ± 58	–	298–348
	1851 ± 111	–(3692 ± 221)	–	348–373
	2271 ± 136	–(2030 ± 122)	1447 ± 87	373–523
	2461 ± 148	–(3404 ± 204)	–	523–548
	2290 ± 137	–(1441 ± 86)	2715 ± 163	548–673
NdNa <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	348 ± 21	694 ± 43	–	298–323
	1266 ± 78	–(2147 ± 132)	–	323–373
	3355 ± 207	–(3292 ± 203)	2313 ± 142	373–523
	3120 ± 192	4469 ± 275	–	523–548
	1703 ± 105	–(778 ± 48)	1817 ± 112	548–673
NdK <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	724 ± 52	–(62 ± 4)	204 ± 15	298–448
	1110 ± 80	–(1148 ± 82)	–	448–473
	–(474 ± 34)	2199 ± 157	–	473–523
	–(13635 ± 976)	16239 ± 1163	–(15915 ± 1139)	523–598
	7407 ± 530	–(6577 ± 471)	10540 ± 755	598–673

3. Коэффициент подобия K<sub>3</sub> найден по схеме

$$K_3 = \frac{\Delta_f H^\circ(298.15) \text{Met}(\text{MnO}_4)_2}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15) \text{Met}(\text{MnO}_4)_2}, \quad (6)$$

где энтальпия образования из оксидов щелочноземельных металлов (Met) аналогично (2) вычислялась по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15) \text{Met}(\text{MnO}_4)_2 = \\ = \Delta_f H^\circ(298.15) \text{MetO} + \Delta_f H^\circ(298.15) \text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (7)$$

4. Определено среднее значение коэффициента подобия

$$K_{\text{cp}} = (K_1 + K_2 + K_3)/3.$$

5. Вычислено Δ<sub>ок</sub>H<sup>o</sup>(298.15) LnMe<sub>3</sub>Met<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> по схеме

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15) \text{LnMe}_3 \text{Met}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} = \\ = 0.5 \Delta_f H^\circ(298.15) \text{Ln}_2\text{O}_3 + \\ + 1.5 \Delta_f H^\circ(298.15) \text{Me}_2\text{O} + \\ + 3 \Delta_f H^\circ(298.15) \text{MetO} + \\ + 2 \Delta_f H^\circ(298.15) \text{Mn}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (8)$$

6. Из соотношения

$$K_{\text{cp}} = \frac{\Delta_f H^\circ(298.15) \text{LnMe}_3 \text{Met}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15) \text{LnMe}_3 \text{Met}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}} \quad (9)$$

определена энтальпия образования LnMe<sub>3</sub>Met<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> из простых веществ:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298.15) \text{LnMe}_3 \text{Met}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} = \\ = \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15) \text{LnMe}_3 \text{Met}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} \cdot K_{\text{cp}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Исходные данные для расчетов по Δ<sub>ок</sub>H<sup>o</sup>(298.15) Ln(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Δ<sub>ок</sub>H<sup>o</sup>(298.15) Met(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Δ<sub>ок</sub>H<sup>o</sup>(298.15) MeMnO<sub>4</sub>; Δ<sub>f</sub>H<sup>o</sup>(298.15) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Me<sub>2</sub>O, MetO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заимствованы из [10–12].

Ниже в табл. 4 приведены результаты расчета Δ<sub>f</sub>H<sup>o</sup>(298.15) соединений NdMe<sub>3</sub>Met<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Me – щелочные, Met – щелочноземельные металлы). Точность расчета ±10.0%.

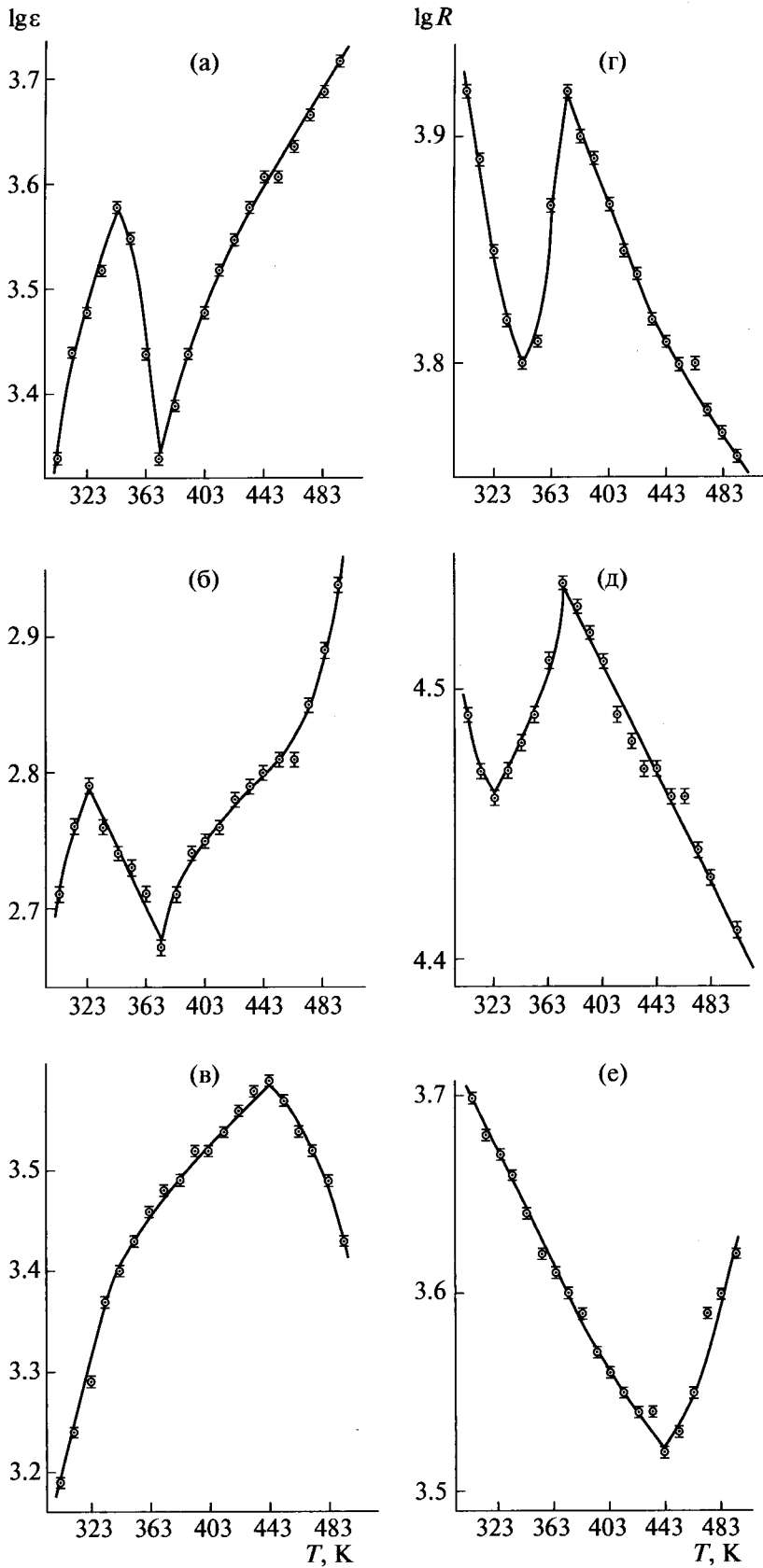
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые в интервале 298.15–673 К измерены изобарные теплоемкости манганитов NdLi<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, NdNa<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, NdK<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

2. Выявлены резкие скачки теплоемкости: (NdLi<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 348 и 523 К, NdNa<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 323 и 523 К, NdK<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при 448 и 523 К), связанные с наличием фазовых переходов II рода.

3. Получены уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов с учетом выявленных температур фазовых переходов.

4. В интервале 303–503 К исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления манганитов. Установлено, что исследуемые соединения имеют полупроводниковые свойства, а также имеют эффекты на кривых lgε ~ f(T) и lgR ~ f(T): при 373 К – NdLi<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, при 323 К – NdNa<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, при 443 К – NdK<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. При этом полупроводниковый характер проводимости переходит к



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости: (а) –  $\text{NdLi}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (б) –  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (в) –  $\text{NdK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  и электросопротивления: (г) –  $\text{NdLi}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (д) –  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , (е) –  $\text{NdK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования [ $\Delta_f H^\circ(298.15)$ ] манганитов  $NdMe_3Met_3Mn_4O_{12}$

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$ , кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$ , кДж/моль
$NdLi_3Mg_3Mn_4O_{12}$	6813.4	$NdLi_3Sr_3Mn_4O_{12}$	6907.7
$NdNa_3Mg_3Mn_4O_{12}$	6797.8	$NdNa_3Sr_3Mn_4O_{12}$	6883.3
$NdK_3Mg_3Mn_4O_{12}$	6852.7	$NdK_3Sr_3Mn_4O_{12}$	6936.2
$NdRb_3Mg_3Mn_4O_{12}$	6848.3	$NdRb_3Sr_3Mn_4O_{12}$	6929.7
$NdCs_3Mg_3Mn_4O_{12}$	6849.3	$NdCs_3Sr_3Mn_4O_{12}$	6931.0
$NdLi_3Ca_3Mn_4O_{12}$	6989.8	$NdLi_3Ba_3Mn_4O_{12}$	6790.2
$NdNa_3Ca_3Mn_4O_{12}$	6977.9	$NdNa_3Ba_3Mn_4O_{12}$	6755.8
$NdK_3Ca_3Mn_4O_{12}$	7036.1	$NdK_3Ba_3Mn_4O_{12}$	6804.2
$NdRb_3Ca_3Mn_4O_{12}$	7031.2	$NdRb_3Ba_3Mn_4O_{12}$	6796.4
$NdCs_3Ca_3Mn_4O_{12}$	7166.1	$NdCs_3Ba_3Mn_4O_{12}$	6798.1

металлическому. Определены ширины запрещенной зоны манганитов.

5. Приближенным методом расчета вычислены стандартные энтальпии образования соединений  $NdMe_3Met_3Mn_4O_{12}$  (Me – щелочные, Met – щелочноземельные металлы).

6. Полученные результаты представляют интерес для направленного синтеза аналогичных соединений с заданными свойствами, а также прогнозирования их термодинамических и электрофизических свойств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Керамика – материал будущего. М.: Изд-во МГУ, 1987. 254 с.
2. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 256 с.
3. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
4. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод “Эталон”, 1986. 48 с.
5. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
6. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10<sup>5</sup> Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United States government printing office, 1978. 456 p.
7. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. III. Кн. 2. М.: Наука, 1981. 395 с.
8. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
9. Оралова А.Т., Касенов Б.К., Едильбаева С.Т. и др. Оценка термодинамических свойств манганитов  $LnMe_3Met_3Mn_4O_{12}$  (Ln-La, Nd, Dy; Me-щелочные, Met-щелочноземельные металлы) // Вестник Казахского национального ун-та им. аль-Фараби. Серия хим. 2007. № 2. (46). С. 150.
10. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 536 с.
11. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1979. Вып. 9. 574 с.
12. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Вып. 7. Ч. 1. 344 с.
13. Касенов Б.К., Алдаберганов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Изд-во Рауан, 1994. 256 с.