

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

УДК 536.7+544.451+546.31:442:654:73:74:711

Б. К. КАСЕНОВ¹, Ш. Б. КАСЕНОВА¹, Ж. И. САГИНТАЕВА¹,
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ¹, А. А. МУХТАР¹, К. С. КАКЕНОВ², Г. А. ЕСЕНБАЕВА²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Республика Казахстан,

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Караганда,
Республика Казахстан

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛИТО(КОБАЛЬТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ

$\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ И $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$
($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)

Аннотация. Приближенными методами расчета вычислены стандартные термодинамические функции полученных нами никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов составов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). Стандартные энтальпии образования никелито(кобальто)-купрато-манганитов лантана, щелочных и щелочноземельных металлов рассчитаны по разработанной нами методике, которая ранее показала достаточную корректность и достоверность при расчетах аналогичных характеристик тройных оксидов и манганитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. рассчитаны стандартные энтальпии образования вышеуказанных соединений из оксидов, усредненные значения коэффициентов подобия (\bar{K}), на основании которых вычислены стандартные энтальпии образования никелито(кобальто)-купрато-манганитов из простых веществ. При расчете в качестве исходных опорных точек использованы справочные данные по стандартным энтальпиям образования оксидов лития, натрия, калия, щелочноземельных металлов, меди(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(III), лантана(III), а также тройных манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{щелочные, Me}^{\text{II}} - \text{щелочноземельные металлы}$). Методом ионных инкрементов рассчитаны стандартные теплотемкости и стандартные энтропии изучаемых соединений. Полученные результаты представляют интерес для термодинамического обоснования процессов синтеза указанных и аналогичных соединений и служат исходными информационными массивами для фундаментальных справочников и банков данных.

Ключевые слова: щелочные, щелочноземельные металлы, никелиты, купраты, кобальтиты, манганиты, термодинамические свойства.

Известно, что купраты, манганиты, никелиты, кобальтиты и другие оксидные соединения редкоземельных элементов, допированные оксидами щелочных, щелочноземельных элементов, обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами, такими, как сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление, гигантская диэлектрическая проницаемость и др. [1-3].

Определенный научный и практический интерес представляет исследование новых соединений, на основе оксидов никеля (II), кобальта (II), меди (II) и марганца (III) как никелито-купрато-манганиты и кобальто-купрато-манганиты.

Нами методом керамической технологии из La_2O_3 , $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), NiO , CoO , CuO и Mn_2O_3 в интервале 800-1200 °С синтезированы и в дальнейшем измельчением их на вибрационной мельнице «Retsch» (Германия) получены наноразмерные (нано-кластерные) частицы никелито-купрато-манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ и кобальто-купрато-манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$, где $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Методом рентгенографии установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии.

Целью данной работы является расчет стандартных термодинамических характеристик вышеуказанных соединений, которые представляют интерес для физико-химического моделирования процессов с их участием, для направленного синтеза аналогичных соединений и марганцевых сплавов в ферросплавном производстве [4, 5].

Для расчета стандартных энтальпий образования исследуемых никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов наиболее приемлемым оказался разработанный нами метод вычисления стандартных энтальпий образования двойных и тройных манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов состава $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{щелочные}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{щелочноземельные}, \text{Ln} - \text{редкоземельные металлы}$) [6-8].

Суть расчета заключается в следующем.

1. Находим коэффициент подобия K_1 из соотношения

$$K_1 = \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из простых веществ, $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – сумма энтальпии образования из простых оксидов или условно принятая стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из оксидов, равная

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 &= \\ &= 0,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (2)$$

2. Далее вычисляем коэффициент подобия K_2 по уравнению

$$K_2 = \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочного металла из оксидов, равная

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 &= \\ &= \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}_2\text{O} + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (4)$$

3. Коэффициент подобия K_3 находим из соотношения

$$K_3 = \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочноземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{MeO} + \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \quad (6)$$

4. Определяем средний коэффициент подобия \overline{K} :

$$\overline{K} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3. \quad (7)$$

5. Вычисляем $\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ 0,5\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}_2\text{O} + \\ + 3\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{MeO} + 2\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (8)$$

6. Аналогично уравнениям (1, 3, 5) можно описать соотношение:

$$\begin{aligned} \overline{K} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}, \end{aligned} \quad (9)$$

из которого получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \overline{K} \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}. \end{aligned} \quad (10)$$

В связи с отсутствием в справочниках данных по $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ манганитов, в первом приближении значения \overline{K} , рассчитанных из данных по $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ перманганатов, применили для расчета $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ исследуемых соединений, учитывая, что величины \overline{K} манганитов не будут особо отличаться от \overline{K} перманганатов.

С учетом вышеизложенного и на основании соотношений (9, 10) для никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов лантана и щелочных металлов записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{NiCuMnO}_6, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{CoCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{CoCuMnO}_6. \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогичным образом можно записать для никелито(кобальто)-купрато-манганитов с участием щелочноземельных металлов:

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} = \\ = \Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaMe}^{II} \text{CoCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaMe}^{II} \text{CoCuMnO}_6. \quad (14)$$

В таблице 1 приведены исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования никелито- и кобальто-купрато-манганитов, которые заимствованы из [6-14].

Таблица 1 – Исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов

Соединение	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15),$ кДж/моль	\bar{K}	$-\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	Литература
LaLi ₃ Mg ₃ Mn ₄ O ₁₂	5514,4	1,2375	6824,1	[6, 8]
LaNa ₃ Ca ₃ Mn ₄ O ₁₂	5340,5	1,3084	6987,5	-/-
LaK ₃ Sr ₃ Mn ₄ O ₁₂	5127,3	1,3545	6944,8	-/-
LaRb ₃ Ba ₃ Mn ₄ O ₁₂	4965,6	1,3703	6804,3	-/-
Li ₂ O			593,94	[9]
Na ₂ O			414,84	[9]
K ₂ O			362,33	[10]
MgO			601,49	[11]
CaO			635,09	[11]
SrO			590,53	[11]
BaO			548,10	[11]
La ₂ O ₃			1794,94	[12]
CuO			162,11	[13]
NiO			239,9	[13]
CoO			239,1	[13]
Mn ₂ O ₃			957,72	[14]

Из данных таблицы 1 рассчитываем значения $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов и с использованием величин \bar{K} вычисляем их $\Delta_f H^\circ(298,15)$ (таблица 2).

Расчет $\Delta_f H^\circ(298,15)$ исследуемых соединений можно показать на примере LaLi₂NiCuMnO₆:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLi}_2 \text{NiCuMnO}_{6(\text{тв.})} = \\ = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15) \text{La}_2 \text{O}_{3(\text{тв.})} + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Li}_2 \text{O}_{(\text{тв.})} + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{NiO}_{(\text{тв.})} + \\ + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{CuO}_{(\text{тв.})} + 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Mn}_2 \text{O}_{3(\text{тв.})}. \quad (15)$$

Подставляя значения $\Delta_f H^\circ(298,15)$ оксидов, приведенных в таблице 1 в уравнение (15), получаем $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLi}_2 \text{NiCuMnO}_6$, равную

–2372,0 кДж/моль. На основании уравнения (13) и значения \overline{K} из таблицы 1 для совокупности LaLi, равного 1,2375, получаем, что:

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = 1,2375, \quad (16)$$

или

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = 1,2375 \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6. \quad (17)$$

Подставляя значение $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ в (17), получаем

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = -2372,0 \cdot 1,2375 = -2935,3 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогичным образом вычисляем $\Delta_f H^\circ(298,15)$ остальных соединений.

Коэффициент \overline{K} для LaLi и для LaMg будет равным 1,2375, для LaNa и LaCa – 1,3084, для LaK и LaSr – 1,3545 и для LaBa – 1,3703. Точность расчета $\pm 5,0\%$.

Таблица 2 – Стандартные термодинамические характеристики никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298,15)$, кДж/моль	$C_p^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)
LaLi ₂ NiCuMnO ₆	2935,3	247,6	239,4
LaNa ₂ NiCuMnO ₆	2869,1	259,8	279,6
LaK ₂ NiCuMnO ₆	2899,1	262,2	304,8
LaMgNiCuMnO ₆	2379,1	228,4	226,9
LaCaNiCuMnO ₆	3157,3	233,5	242,4
LaSrNiCuMnO ₆	3208,2	235,5	253,4
LaBaNiCuMnO ₆	3187,5	234,6	264,0
LaLi ₂ CoCuMnO ₆	2934,3	252,2	248,4
LaNa ₂ CoCuMnO ₆	2868,1	264,4	288,6
LaK ₂ CoCuMnO ₆	2898,0	266,8	313,8
LaMgCoCuMnO ₆	2378,7	233,0	235,9
LaCaCoCuMnO ₆	3156,3	238,1	251,4
LaSrCoCuMnO ₆	3207,1	240,1	262,4
LaBaCoCuMnO ₆	3186,4	239,2	273,0

Расчет стандартных теплоемкостей и энтропий исследуемых соединений вычисляли с использованием ионных инкрементов [13]. Для расчета $C_p^\circ(298,15)$ соединений использованы следующие значения ионных инкрементов теплоемкости [Дж/(моль·К)]: Li⁺–20,7; Na⁺–26,8; K⁺–28,0; Mg²⁺–22,2; Ca²⁺–27,3; Sr²⁺–29,3; Ba²⁺–28,4; La³⁺–29,3; Ni²⁺–26,7; Cu²⁺–25,0; Mn³⁺–25,0; Co²⁺–31,3; O²⁻–16,7; а для вычисления $S^\circ(298,15)$ исследуемых

фаз также использованы нижеприведенные значения ионных энтропийных инкрементов [Дж/(моль·К)]: Li^+ –14,5; Na^+ –34,6; K^+ –47,2; Mg^{2+} –16,5; Ca^{2+} –32,0; Sr^{2+} –43,0; Ba^{2+} –53,6; Ni^{2+} –28,6; Co^{2+} –37,6; Mn^{3+} –34,7; O^{2-} –11,7; La^{3+} –40,4; Cu^{2+} –36,5 [13]. В таблице 2 приведены вычисленные значения $S^\circ_p(298,15)$ и $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений.

Таким образом, рассчитаны основные стандартные термодинамические характеристики никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов лантана, щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтам им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Поргной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- [2] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических материалов // Журнал РХО им. Д. И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [3] Ерин Ю. Найдено вещество с гигантскими значением диэлектрической проницаемости // Химия и химика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [4] Байсанов С.О., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Об организации производства марганцевого ферросплава из казахстанского сырья // Сталь. – 1997. – № 7. – С. 29-32.
- [5] Байсанов С.О., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж. и др. Об условиях селективного восстановления в системе Fe-Mn-O // Вестник КарГУ им. Е. А. Букетова. Серия хим. – 2005. – № 4(40). – С. 65-70.
- [6] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – М.: Научный мир, 2017. – 416 с.
- [7] Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С. и др. Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMe}_3\text{Mn}_2\text{O}_5$ (Ln – р.з.э., Me – щелочной металл) // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 6. – С. 1116-1118.
- [8] Оралова А.Т. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т. и др. Оценка термодинамических свойств манганитов $\text{LnMe}_3\text{Met}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me-щелочные, Met-щелочноземельные) // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия хим. – 2007. – № 2(46). – С. 150-156.
- [9] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Вып. X. – Ч. 1. – 300 с.
- [10] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Вып.10. – Ч. 2. – 444 с.
- [11] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Вып. 9. – 576 с.
- [12] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Вып. 8. – Ч. 1. – 536 с.
- [13] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1972. – Вып. 6. – Ч. 1. – 370 с.
- [14] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып. 7. – Ч. 1. – 344 с.
- [15] Кумок В.Н. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108.

REFERENCES

- [1] Portnoi K.I., Timofeeva N.I. Kislorodnye soedineniya redkozemel'nyh elementov. M.: Metallurgiya, 1986. 480 p.
- [2] Tret'yakov Yu.D., Bryleov O.A. Novye pokoleniya neorganicheskikh materialov // Zhurnal RHO im. D. I. Mendeleeva. 2000. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [3] ErinYu. Naideno veshchestvo s gigantskim znacheniem dielektricheskoi pronicaemosti // Himiya i himiki. 2009. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [4] Baisanov S.O., Gabdullin T.G., Takenov T.D. Ob organizatsiy proizvodstva margancevogo ferrosplava iz kazahstanskogo syr'ya // Stal'. 1997. N 7. P. 29-32.
- [5] Baisanov S.O., Takenov T.D., Tolymbekov M.Zh. idr. Ob usloviyah selektivnogo vosstanovleniya v sisteme Fe-Mn-O // Vestnik KarGU im. E.A. Buketova. Seriya him. 2005. N 4(40). P. 65-70.
- [6] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. Dvoinye I troinye manganity, ferrity I hromity shchelochnyh, shchelochnozemel'nyh I redkozemel'nyh metallov. M.: Nauchnyy mir, 2017. 416 p.
- [7] Kasenov B.K., Edil'baeva S.T., Mustafin E.S. i dr. Otsenka termodinamicheskikh funktsiy troinyh oksidov $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – r.z.e., Me – shchelochnoi metall) // Zhurn. fiz. himii. 1999. Vol. 73, N 6. P. 1116-1118.
- [8] Oralova A.T. Kasenov B.K., Edil'baeva S.T. idr. Ocenka termodinamicheskikh svoystv manganitov $\text{LnMe}_3\text{Met}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me-shchelochnye, Met-shchelochnozemel'nye) // Vestnik KazNU im. al'-Farabi. Seriya him. 2007. N 2(46). P. 150-156.
- [9] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1981. Vyp. X. Ch. 1. 300 p.
- [10] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1982. Vyp. 10. Ch. 2. 444 p.
- [11] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1979. Vyp. 9. 576 p.
- [12] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1978. Vyp. 8. Ch. 1. 536 p.
- [13] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1972. Vyp. 6. Ch. 1. 370 p.
- [14] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1974. Vyp.7. Ch.1. 344 p.
- [15] Kumok V.N. // V sb.: Pryamye I obratnye zadachi himicheskoi termodinamiki. Novosibirsk: Nauka, 1987. P. 108.

Резюме

*Б. Қ. Қасенов, Ш. Б. Қасенова, Ж. И. Сағынтаева,
Е. Е. Қуанышбеков, А. А. Мұхтар, Қ. С. Кәженов, Г. А. Есенбаева*

$\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ ЖӘНЕ $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) НИКЕЛИТ(КОБАЛЬТ)-КУПРАТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН АНЫҚТАУ

Алынған $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ және $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды никелит-купрат-манганиттер мен кобальт-купрат-манганиттердің стандарттық термодинамикалық функциялары жуықталған әдістермен есептелді. Никелит(кобальт)-купрат-манганиттердің стандарттық түзілу энтальпиялары дәлділігі мен нақтылығы үштік тотықтар мен сілтілік, сілтілік-жер және сирек-жер манганиттерінің осындай көрсет-

кіштерін есептеуде дәлелденген өзіндік әдістеме бойынша есептелді. Жоғарыда атап өтілген қосылыстардың стандарттық тотықтардың түзілу энтальпиялары, орталанған ұқсастық коэффициенттерінің мәндерінің (\bar{K}), негізінде никелит(кобальт)-купрат-манганиттердің жай заттардан түзілу энтальпиялары есептелді. Есептеу барысында алғашқы тірек нүктелері ретінде литий, натрий, калий, сілтілік-жер металдарының, мыстың(II), никельдің(II), кобальттың(II), марганецтің(III), лантаның(III) тотықтарының анықтамалық стандарттық түзілу энтальпиялары және $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me^{I} – сілтілік, Me^{II} – сілтілік-жер металдары) үштік манганиттерінің түзілу энтальпиялары қолданылды. Иондық инкременттер әдісімен зерттеліп отырған қосылыстардың стандарттық жылу сыйымдылықтары мен стандарттық энтропиялары есептелді. Алынған нәтижелер қарастырылып отырған және оған ұқсас қосылыстарды синтездеуді термодинамикалық негіздеуде және іргелі анықтамалар мен мәліметтер банктеріне енгізілетін алғашқы ақпараттық массивтер ретінде маңызы бар.

Түйін сөздер: сілтілік, сілтілік-жер металдары, никелиттер, купраттар, кобальтиттер, манганиттер, термодинамикалық қасиеттер.

Summary

*B. K. Kasenov, Sh. B. Kasenova, Zh. I. Sagintaeva,
E. E. Kuanyshbekov, A. A. Mukhtar, K. S. Kakenov, G. A. Esenbayeva*

EVALUATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF NICKELITO(COBALTO)-CUPRATO-MANGANITES $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ AND $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

Standard thermodynamic functions of nickel-cuprate-manganites and cobalt-cuprate-manganites of compositions obtained by us are calculated by approximate methods of calculation $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ and $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). The standard enthalpies of formation of nickelite (cobalt) -cundratemanganites of lanthanum, alkali and alkaline earth metals are calculated by the method developed by us, which previously showed sufficient accuracy and reliability in calculating the similar characteristics of ternary oxides and manganites of alkali, alkaline earth and rare earth metals. The standard enthalpies of formation of the above compounds from oxides were calculated, the averaged values of the similarity coefficients (\bar{K}), on the basis of which the standard enthalpies of formation of nickelite (cobalto) -crabroto-manganites from simple substances were calculated. When calculating, reference data on the standard enthalpies of formation of oxides of lithium, sodium, potassium, alkaline earth metals, copper (II), nickel (II), cobalt (II), manganese (III), lanthanum (III), and also ternary manganites $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me^{I} - alkali, Me^{II} - alkaline earth metals). The standard heat capacities and standard entropies of the studied compounds were calculated by the ion increment method. The results obtained are of interest for the thermodynamic substantiation of the processes of the synthesis of these and similar compounds and serve as initial information files for fundamental reference books and data banks.

Key words: alkali, alkaline earth metals, nickelites, cuprates, cobaltites, manganites, thermodynamic properties.