

Б.К.Касенов<sup>1</sup>, Ш.К.Амерханова<sup>2</sup>, М.О.Туртубаева<sup>2</sup>, Ш.Б.Касенова<sup>1</sup>, Р.Н.Николов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

<sup>3</sup>Химико-технологический и металлургический университет, София, Болгария  
(E-mail: kasenov1946@mail.ru)

## Синтез, рентгенографическое исследование и электроаналитические свойства кобальто-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ — Mg, Ca, Sr, Ba)

Методом керамической технологии из оксидов лантана, кобальта (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы новые кобальто-манганиты  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Методом РФА было установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ г/см}^3$ . Созданы новые индикаторные электроды на основе угольной пасты, модифицированной кобальто-манганитами состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Определены основные электродные характеристики (крутизна электродной функции, коэффициент селективности и время отклика) угольно-пастовых ионоселективных электродов.

*Ключевые слова:* кобальт, манганит, синтез, рентгенография, индицирование, электроаналитическая химия, угольно-пастовые электроды.

### Введение

На протяжении ряда последних лет на развитие физики твердого тела серьезное влияние оказывали исследования в области высокотемпературной сверхпроводимости. Перспективными материалами для эффективной высокотемпературной термо-, электроконверсии на воздухе являются оксиды, характеризующиеся, наряду с высокой термоэлектрической добротностью, высокой термической и химической стабильностью.

Среди оксидов со смешанной валентностью  $3d$ -ионов манганиты и кобальтиты со структурой перовскита обладают сходными магнитными свойствами. Кобальтиты являются перспективными материалами в создании высокоэффективных чистых оксидных источников питания, катализаторов, кислородных мембран, термоэлектрических преобразователей и запоминающих устройств.

Замещение ионов лантана на щелочноземельный ион приводит к ферромагнетизму и металлической проводимости в обоих типах оксидов. Манганиты и кобальтиты редкоземельных ионов проявляют эффект гигантского магнитосопротивления при метамагнитных фазовых превращениях [1].

Поиск и синтезирование новых соединений на основе кобальтитов и манганитов и изучение их свойств являются важной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования.

### Результаты и их обсуждение

Керамические образцы конечного состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) были изготовлены по стандартной твердофазной технологии. Исходные вещества: порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч»),  $\text{CoO}$  («х.ч»), карбонаты щелочноземельных металлов («х.ч») смешивали в стехиометрическом соотношении. Подготовленные образцы перетирались в агатовой ступке, после чего помещались в алундовый тигель и выдерживались в печи «SNOL» при температурах  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 12 \text{ ч}$ ), при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 10 \text{ ч}$ ),  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 14 \text{ ч}$ ),  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 8 \text{ ч}$ ),  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 10 \text{ ч}$ ) с перемешиваниями и перетираниями. Для получения устойчивой при низкой температуре равновесной фазы проводили отжиг при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 ч.

Образование равновесного состава синтезируемых соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0. Пикнометрическую плотность кобальто-манганитов определяли по методике [2]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

Рентгенограммы синтезированных кобальто-манганитов индицировали аналитическим методом [3]. Результаты индицирования представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Индицирование рентгенограммы кобальто-манганитов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )

$J/J_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
<b>LaMg<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub></b>				
17	3,848	675,3	331	675,3
100	2,729	1343	611	1351
8	2,486	1618	631	1635
7	2,421	1706	444	1706
20	2,231	2009	544	2026
25	2,098	2272	800	2275
35	1,932	2679	555	2666
7	1,727	3353	763	3341
25	1,580	4006	870	4016
14	1,487	4523	880	4549
13	1,370	5328	10.5.5.	5331
14	1,228	6631	995	6646
<b>LaCa<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub></b>				
6	3,820	685,3	331	685,3
7	2,770	1303	442	1298
100	2,702	1370	611	1371
9	2,623	1454	620	1443
6	2,384	1760	700	1767
17	2,201	2064	722	2056
36	1,910	2741	662	2741
30	1,559	4114	774	4112
14	1,351	5479	10.6.4.	5482
<b>LaSr<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub></b>				
6	3,834	680,3	331	680,3
7	3,649	751,0	421	751,9
8	3,124	1025	432	1038
6	3,027	1091	521	1074
42	2,818	1259	531	1253
100	2,715	1357	611	1361
15	2,216	2037	722	2041
10	2,087	2296	800	2291
19	2,042	2398	733	2399
38	1,916	2724	662	2721
4	1,690	3501	770	3509
24	1,568	4067	855	4082
7	1,407	5051	11.4.2.	5046
15	1,355	5447	10.6.4.	5442
12	1,212	6807	10.9.3.	6803
<b>LaBa<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub></b>				
17	3,862	670,5	331	670,5
26	3,381	874,8	430	882,2
24	3,115	1031	432	1023
14	2,977	1128	440	1129
100	2,735	1337	611	1341
17	2,231	2009	722	2011
21	2,154	2155	643	2153
36	1,937	2665	662	2682
28	1,580	4006	855	4023
12	1,224	6675	11.8.2.	6670

Удовлетворительная согласованность опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновских и пикнометрических плотностей [2] показывает корректность результатов индифференцирования. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии, параметры их решеток приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Рентгенографические характеристики кобальто-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} — \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
					$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$	16,761±0,062	6	4708,69±0,19	784,78±0,03	5,78	5,84±0,10
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	16,650±0,026	6	4609,11±0,06	768,19±0,01	5,63	5,56±0,10
$\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$	16,711±0,034	6	4666,59±0,09	777,77±0,02	6,44	6,37±0,11
$\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$	16,840±0,030	6	4775,58±0,09	795,93±0,02	7,09	6,95±0,09

**Прямая потенциометрия.** Основными характеристиками ионоселективного электрода (ИСЭ) являются электродная функция, селективность и время отклика. Электродные характеристики датчиков в растворах ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при постоянной ионной силе 0,1 приведены в таблице 3.

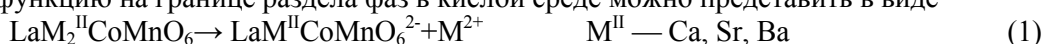
Т а б л и ц а 3

Электродные характеристики электродов в калибровочных измерениях (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ )

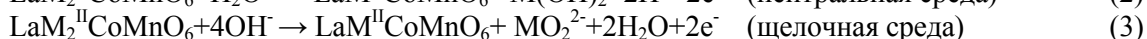
Определяемый ион $\text{M}^{2+}$	$S$ (мВ/рМе)	Нижний предел обнаружения, моль/л	Рабочий интервал pH	Время отклика, мин	$K_{\text{M}^{2+}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{ном}}$
$\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$					
$\text{Co}^{2+}$	21,00±1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	3–6	0,5–1,5	$4,99 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}^{2+}$	24,00±1,12	$1 \cdot 10^{-6}$	3–6	0,5–1,5	$1,58 \cdot 10^{-5}$
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$					
$\text{Co}^{2+}$	5,23±1,41	$1 \cdot 10^{-6}$	3–6	0,5–1,5	$3,87 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}^{2+}$	1,79±1,13	$1 \cdot 10^{-5}$	3–6	0,5–1,5	$2,03 \cdot 10^{-4}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$					
$\text{Co}^{2+}$	20±5,54	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5–4,5	0,5–1,5	$6,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}^{2+}$	18±5,21	$1 \cdot 10^{-4}$	3–7	0,5–1,5	$4,64 \cdot 10^{-6}$
$\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$					
$\text{Sr}^{2+}$	32±3,21	$1 \cdot 10^{-6}$	2–7	0,5–1,5	$7,25 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co}^{2+}$	24±5,11	$5 \cdot 10^{-4}$	3–8	0,5–1,5	$3,38 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}^{2+}$	20±5,47	$1 \cdot 10^{-5}$	3–7	0,5–1,5	$6,54 \cdot 10^{-6}$

Линейная область электродной функции электрода  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  находится в области  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  моль/л для ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , нижняя граница определяемых содержаний —  $10^{-6}$  моль/л; для электродов  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л, для электродов  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л. Величины крутизны электродной функции показывают количество электронов, участвующих в ионном обмене, и чем ближе крутизна электродной функции к нернстовскому наклону для данного иона, тем выше вероятность протекания процессов переноса заряда на границе «электрод–раствор» с участием данной формы существования ионов в растворе. В случае всех 4 электродов видно, что при увеличении концентрации рабочего раствора растет электродный потенциал системы, т.е. электрод проявляет ионообменную функцию.

Электродную функцию на границе раздела фаз в кислой среде можно представить в виде



В нейтральной и щелочной средах в электродной реакции участвуют молекулы растворителя и гидроксид-ионы

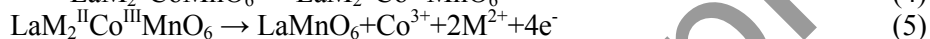
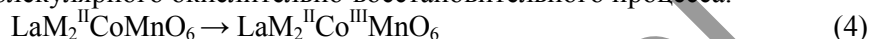


Из данных по коэффициентам селективности видно, что электрод на основе  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  проявляет ионообменную функцию по отношению к ионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , причем максимальная селективность достигается для ионов стронция, что на 5 порядков выше, чем для датчика, описанного в [4].

Необходимо отметить тот факт, что линейность электродной функции является условием применимости индикаторного электрода в прямой потенциометрии. В случае потенциометрического титрования линейность зависимости ( $E-pC$ ) при постоянной ионной силе не является обязательной.

Также исследована возможность использования угольно-пастовых электродов (УПЭ) на основе кобальто-манганита стронция в определении ионов стронция. В литературе известны электродные системы, использующиеся для определения ионов стронция в растворах [5, 6] методом прямой потенциометрии, в этих случаях крутизна электродной функции составляет 29,4 и 29,0 мВ/рМе, тогда как в нашем случае  $32 \pm 3$  мВ/рМе.

Установлено, что электрод, содержащий  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ , обладает достаточно высокой селективностью к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , который можно использовать как индикаторный в потенциометрическом титровании с участием ионов кобальта (II). Согласно значениям крутизны электродной функции в данном случае имеет место трехэлектронный процесс обмена ионов, т.е. с участием иона кобальта (III) — продукта внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса:



Тогда как в случае ионов марганца (II):



Из таблицы 3 видно, что наклоном электродной функции 24 мВ/рМе обладает электрод, активное вещество которого представлено  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$ , аналогично представленным выше реакциям (4–9).

Величины крутизны электродной функции для УПЭ, содержащего  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ , имеют очень низкие значения, что не позволяет установить природу ионообменной функции для ионов кобальта (II) и марганца (II).

Это, по-видимому, связано с такими электрофизическими свойствами полупроводников, как электрическая емкость, электрическая проводимость, которые в свою очередь определяют специфику процессов переноса заряженных частиц в кристаллической решетке минерала (тип носителей заряда, концентрация носителей заряда и др.). Согласно значениям электрического сопротивления ( $R$ ) [7], можно предположить, что в случае электрода  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  преобладает  $n$ -тип проводимости; для остальных электродов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $M^{\text{II}}$  — Ca, Sr, Ba) характерен  $p$ -тип проводимости.

Наилучшими электрохимическими характеристиками среди изученных ИСЭ на основе сложно-оксидных материалов обладают электроды с электродноактивным веществом из  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  (для ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , двухэлектронный процесс) и  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  (для ионов  $\text{Co}^{2+}$ , трехэлектронный процесс), для которых установлен более широкий интервал линейности основной электродной функции.

Экспрессность метода анализа определяется временем отклика электрода (время, необходимое для установления равновесного потенциала электрода), именно эта характеристика показывает возможность использования ИСЭ в химическом анализе. В нашем случае время установления постоянного значения потенциала для мембран, изготовленных из кобальто-манганитов, составляет 0,5–1,5 мин. По-видимому, это связано с особенностями структуры кобальто-манганитов, характеризующейся наличием три-, тетра- и пентагональных межконтраэдрических пустот, способствующих быстрым обменным процессам на границе «мембрана – раствор». Значит, химический анализ с использованием ИСЭ на основе кобальто-манганитов обладает достаточной экспрессностью.

Результаты определения ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  для изучаемых электродов свидетельствуют о возможности определения на уровне не ниже  $10^{-4}$  моль/л.

Следующей немаловажной количественной характеристикой электрода, определяющей его работоспособность в реальных условиях химического анализа, является коэффициент селективности. Значение коэффициента селективности показывает, насколько электрод селективен по отношению к основным потенциалопределяющим ионам в присутствии посторонних ионов. В таблице 1 представлены величины коэффициентов селективности по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

В связи с полученными экспериментальными данными прямой потенциометрии можно сделать вывод, что рассматриваемые угольно-пастовые электроды с электродноактивной добавкой кобальто-манганита можно использовать как индикаторные в потенциометрическом титровании с участием ионов кобальта (II).

## Заключение

Таким образом, впервые методом керамической технологии из оксидов La (III), Co (II), Mn (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы новые кобальто-манганиты состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Определены тип сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские, пикнометрические плотности. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии.

На основе синтезированных кобальто-манганитов состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) сконструированы угольно-пастовые электроды с твердым контактом. Определены основные характеристики ИСЭ: коэффициенты селективности к ионам марганца (2+) и кобальта (2+), стронция (2+), время отклика (0,5–1,5 мин), рабочая область pH, крутизна и интервал линейности основной электродной функции. Показано, что угольно-пастовые электроды характеризуются удовлетворительной стабильностью стационарного потенциала при использовании в прямой потенциометрии.

## Список литературы

- 1 Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И.Менделеева. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 10–16.
- 2 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959. — 191 с.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1969. — 232 с.
- 4 Jain A.K., Gupta V.K., Raison J.R. Strontium (II)-Selective Potentiometric Sensor Based on Ester Derivative of 4-tert-butylcalix(8)arene in PVC Matrix // Sensors. — 2004. — No. 4. — P. 115–124.
- 5 Chandra S., Sharma K., Kumar A. Strontium (II) selective PVC membrane electrode based acetophenone semicarbazone (ACS) as an ionophore // Journal of Saudi Chemical Society. — 2014. — Vol. 18, No. 5. — P. 555–560.
- 6 Diaw P.A. et al. Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence // Talanta. — 2013. — Vol. 116. — P. 569–574.
- 7 Kasenov B.K. et al. Heat capacities and thermodynamic functions of new cobalt manganites  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ —Mg, Ca, Sr, Ba) in the 298.15–673 K temperature range // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Vol. 89, No. 6. — P. 941–946.

Б.К.Касенов, Ш.К.Эмерханова, М.О.Туртубаева, Ш.Б.Касенова, Р.Н.Николов  
 **$\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) жаңа кобальт-манганиттерінің синтезі,  
 рентгенографиялық зерттеуі және электроаналитикалық сипаттамалары**

Керамикалық технология әдісімен лантан (III), кобальт (II), Mn (III) тотықтары мен сілтілік жер металдарының карбонаттарынан  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) кобальт-манганиттері синтезделініп алынды. Рентгенфазалық әдіспен кобальт-манганиттердің кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ г/см}^3$ . Көміртегік паста арқылы  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) кобальт манганиттері негізінде жаңа дисплей электродтары дайындалған. Көміртегік-иондық-селективті паста электродтарының негізгі сипаттамалары анықталған (электрод функцияның баурайы, селективті коэффициенті және жауап беру уақыты).

B.K.Kasenov, Sh.K.Amerkhanova, M.O.Turtubayeva, Sh.B.Kasenova, R.N.Nikolov

**Synthesis, X-ray studies and electroanalytical properties of cobalt-manganite  
 $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba)**

Using ceramic technology, we synthesized cobalt manganites with the composition  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonate of alkali-earth metals. X-ray powder diffraction study and indexing established that the cobalt-manganites crystallize in the

cubic system with the following lattice parameters.  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{пычн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{пычн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{пычн.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{пычн.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ . The new indicator electrodes through carbon paste modified cobalt-manganite  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) were created. The main characteristics of the electrode (the slope of the electrode function, selectivity factor and response time) of carbon-paste ion-selective electrodes were determined. It is seen that in the case of all four electrodes are showing an ion exchange function. It is shown that carbon-paste electrodes were characterized by satisfactory stability of stationary potential when used in direct potentiometry.

### References

- 1 Tretiakov Yu.D., Brylev O.A. *Russian Journal of D.I.Mendeleev Russian Chemical Society*, 2000, 45, 4, p. 10–16.
- 2 Kivilis S.S. *Techniques for measuring densities of liquids and solids*, Moscow: Standartgiz, 1959, 191 p.
- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-ray Powder Diffraction Analysis*, Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1969, 232 p.
- 4 Jain A.K., Gupta V.K., Raison J.R. *Sensors*, 2004, 4, p.115–124.
- 5 Chandra S., Sharma K., Kumar A. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18, 5, p. 555–560.
- 6 Diaw P.A. et al. *Talanta*, 2013, 116, p. 569–574.
- 7 Kasenov B.K. et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89, 6, p. 941–946.