

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ФЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ

◆
СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ

◆
SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

3 (417)

МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.
МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.
MAY – JUNE 2016

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰФА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Бас редактор
ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Редакция алқасы:

хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ергожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бұркітбаев М.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жұсіпбеков У.Ж.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ф. докторы, проф. **Мансуров З.А.**; техн. ф. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Редакция кеңесі:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзіrbайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзіrbайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ф. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ф. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ф. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Г л а в н ы й р е д а к т о р

академик НАН РК
М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н на я кол л е г и я:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz> / chemistry-technology.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. MULDAKHMETOV**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)
The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz> / chemistry-technology.kz

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 5 – 10

SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC STUDIES OF NOVEL COBALT-MANGANITE $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$

**Turtubayeva M.O.¹, B.K. Kasenov², Sh.B. Kasenova²,
Zh.I. Sagintaeva², E.E. Kuanyshbekov¹**

¹ - E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

² - J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan
kasenov1946@mail.ru

Keywords: cobalt, manganite, synthesis, x-ray, thermodynamic.

Abstract. During the past several years on the development of solid-state physics and chemistry major influenced research in the field of inorganic materials. In this connection the aim of this work is the synthesis and thermodynamic studies of novel cobalt-manganite $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Using ceramic technology, we synthesized cobalt manganites with the composition $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonates of potassium. X-ray powder diffraction study and indexing established that the cobalt-manganite $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ crystallize in the cubic system with the following lattice parameters: $a=16,84 \text{ \AA}$, $V^0=4772,18 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{el.cell}}^0 = 803,93 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}}=5,12$, $\rho_{\text{pycn.}}=5,09\pm0,08 \text{ g/sm}^3$. Temperature relationships of the heat capacities of cobalt manganite established that on the relationship curve $C_p \sim f(T)$, the cobalt manganites display λ -like effects likely related to type II phase changes. Equations for the temperature relationship of the heat capacity of cobalt-manganite are developed, based on the experimental data with allowance for phase change temperatures. Values for thermodynamic functions $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{xx}(T)$ are calculated.

УДК 542.913+539.26+536.7+546.32:654:732:711/.717

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КОБАЛЬТО-МАНГАНИТА $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$

**М.О. Туртубаева¹, Б.К. Касенов², Ш.Б. Касенова²,
Ж.И. Сагинтаева², Е.Е. Куанышбеков¹**

¹ - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

² - Химико-металлургический институт им. Ж. Абисева

Ключевые слова: кобальт, мanganит, синтез, рентгенография, термодинамика.

В течение последних лет в развитии физико-химии твердого тела основное внимание уделяется исследованиям в области высокотемпературной неорганического материаловедения. В связи с этим целью данной работы является синтез и термодинамические исследования нового кобальто-мanganита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Методом керамической технологии из оксидов лантана (III), кобальта (II), марганца (III) и карбоната калия синтезирован кобальто-мanganит $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. Методом РФА (рентгенофазового анализа) было установлено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a=16,84 \text{ \AA}$, $V^0=4772,18 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 803,93 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm0,08 \text{ г/см}^3$. Приведены результаты термодинамических исследований кобальто-мanganита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. В результате калориметрического изучения теплоемкости в интервале 298,15–673 К у соединения на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ обнаружены λ -образные фазовые переходы II-рода при температурах 348 К и 448 К, с учетом

которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого кобальто-манганита.

Введение

В настоящее время сложные оксиды переходных 3d- и 4f- элементов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты, кобальтиты, хромиты, никелиты, никелаты и купраты РЗЭ), и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники благодаря наличию широкого спектра интересных свойств, таких как высокие температуры плавления, большая величина электропроводности в значительном диапазоне температур, электронный характер проводимости (полупроводниковый n- или p-типа или металлический), магнитные и сверхпроводящие свойства. [1, 2].

Кобальтиты редкоземельных металлов в настоящее время широко используют в электронике, лазерной технике, термоэлектрических преобразователях, источников питания, катализаторов, кислородных мембран [3-8]. Установлено, что в LaCoO_3 при нулевой температуре реализуется низкоспиновое немагнитное основное состояние ионов кобальта [9]. В кобальтитах можно найти такие явления, как переход диэлектрик-металл, сверхпроводимость [10], конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, гигантское магнетосопротивление, а также большую термо-э.д.с [11, 12].

Поиск и получение новых соединений на основе кобальтитов и мanganитов и изучение их свойств имеет определенный интерес как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования.

Целью данной работы является рентгенографическое и термодинамическое исследование кобальто-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Методы исследования

Синтез кобальто-манганита проводили по керамической технологии с учетом стехиометрических количеств оксидов лантана (марки «ос.ч.»), кобальта (III), марганца (III), карбоната калия (ч.д.а.), которые тщательно перемешивались и выдерживали в печи «SNOL» при температурах 400 °C ($\tau \approx 12$ часов), при температуре 600 °C ($\tau \approx 10$ часов), 800 °C ($\tau \approx 14$ часов), 1000 °C ($\tau \approx 8$ часов), 1200 °C ($\tau \approx 10$ часов) с перемешиваниями и перетиранием. Для получения равновесных и устойчивых при низких температурах фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400°C в течение 20 часов аналогично [12-15].

Рентгенографическое исследование соединения проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuKa – излучение, Ni – фильтр, $U=30\text{kV}$, $J=10\text{mA}$, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с, $\tau=5\text{s}$, $2\theta=10-90^\circ$). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Индицирование рентгенограмм полученных соединений проводили аналитическим методом [16].

Пикнometрические плотности определяли согласно [17]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

На основании результатов индицирования установлено, что синтезированный кобальто-манганит кристаллизуется в кубической сингонии, в пространственной группе $Pm\bar{3}m$ в структуре искаженного перовскита: $a=16,84 \text{ \AA}$, $V^0=4772,18 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 803,93 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,09 \pm 0,08 \text{ г}/\text{cm}^3$.

На калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 K были измерены удельные, а затем из них рассчитаны мольные теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности $\pm 10\%$ [18, 19].

Перед проведением экспериментов проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости теплометра K_T . Для этого проводились пять параллельных экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой [76,0 Дж/(моль K)] удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [79,0 Дж/(моль K)]

[20]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [19, 21] (табл. 1.).

Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отношения ($\overline{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности.

Результаты исследования

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что LaK₂CoMnO₅ при 348 К и 448 К претерпевает λ-образные фазовые переходы II-рода

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей кобальто-мanganита LaK₂CoMnO₅ [$C_p \pm \overline{\delta}$, Дж/кг; $C_p^o \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

| T, K | $C_p \pm \overline{\delta}$ | $C_p^o \pm \Delta$ | T, K | $C_p \pm \overline{\delta}$ | $C_p^o \pm \Delta$ |
|--------------------|-----------------------------|--------------------|------|-----------------------------|--------------------|
| 298.1 ₅ | 0,5526±0,0152 | 227±17 | 498 | 0,4258±0,0088 | 175±10 |
| 323 | 0,5741±0,0063 | 236±7 | 523 | 0,3923±0,0110 | 161±13 |
| 348 | 0,5869±0,0103 | 241±12 | 548 | 0,4504±0,0099 | 185±11 |
| 373 | 0,4712±0,0074 | 194±8 | 573 | 0,5024±0,0091 | 207±10 |
| 398 | 0,5060±0,0066 | 208±8 | 598 | 0,5383±0,0082 | 221±9 |
| 423 | 0,6049±0,0086 | 249±10 | 623 | 0,5542±0,0127 | 228±15 |
| 448 | 0,7014±0,0129 | 288±15 | 648 | 0,5967±0,0073 | 245±8 |
| 473 | 0,4952±0,0094 | 203±11 | 673 | 0,6243±0,0079 | 257±9 |

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить стандартную энтропию исследуемого соединения непосредственно из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [22].

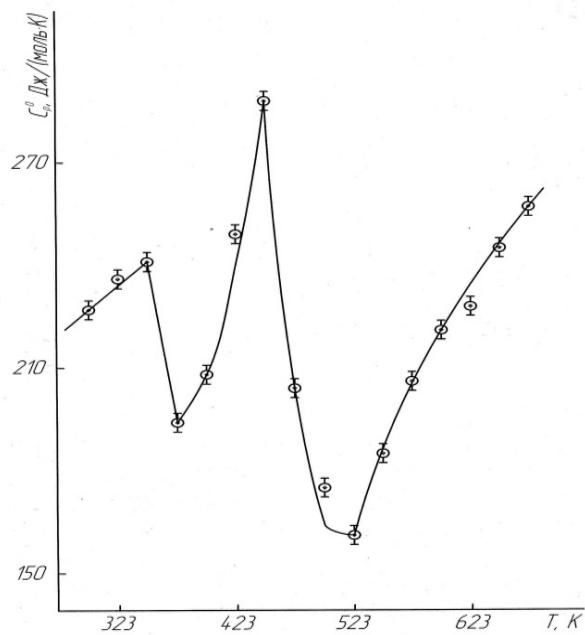


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости LaK₂CoMnO₅

С учетом температуры фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости кобальто-мanganита (табл. 2).

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии вычислили температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298.15)$ и $\Phi^{xx}(T)$, которые представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$

| Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К) | | | $\Delta T, \text{ К}$ |
|--|-------------------|----------------|-----------------------|
| a | $b \cdot 10^{-3}$ | $c \cdot 10^5$ | |
| 143,±7,2 | 282,1±14,1 | - | 298-348 |
| 903,2±45,2 | -(1902,2±95,3) | - | 348-373 |
| -(2517,6±126,1) | 4890,4±244,9 | 1234,22±61,81 | 373-448 |
| -(6705,8±335,8) | 8931,1±447,3 | 6006,89±300,82 | 448-523 |
| 620,6±31,1 | -(242,5±12,1) | -(909,6±45,6) | 523-673 |

Таблица 3 – Термодинамические функции кобальто-манганита в интервале 298,15-675 К

| $T, \text{ К}$ | $C_p^0(T) \pm \Delta, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ | $S^0(T) \pm \Delta, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ | $H^0(T)-H^0(298,15) \pm \Delta, \text{ Дж}/\text{моль}$ | $\Phi^{xx}(T) \pm \Delta, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ |
|----------------|--|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 298,15 | 244±12 | 277±13 | - | 277±13 |
| 300 | 248±12 | 278±22 | 500±20 | 277±22 |
| 350 | 271±13 | 318±25 | 13210±640 | 280±22 |
| 400 | 339±17 | 358±28 | 28330±1370 | 287±23 |
| 450 | 262±13 | 396±31 | 44450±2160 | 297±23 |
| 500 | 264±13 | 422±33 | 56620±2750 | 308±24 |
| 550 | 299±15 | 450±35 | 71710±2480 | 320±25 |
| 600 | 283±14 | 474±37 | 85260±4140 | 332±26 |
| 650 | 318±15 | 498±39 | 100400±4870 | 344±27 |
| 675 | 325±16 | 510±40 | 108460±5260 | 350±27 |

Обсуждение результатов

Как было указано выше, при 348 К и 448 К $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ на кривой зависимости имеет λ -образные фазовые переходы II-рода.

Следует отметить, что эти переходы могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, магнитного сопротивления, переходом от полупроводниковой проводимости к металлической и наоборот и др. указанные предпосылки являются основаниями для проведения дальнейших электрофизических исследований. По литературным данным [1] при точке фазового перехода II-рода магнитное сопротивление резко увеличивается.

Следует отметить, что все полученные экспериментальные данные являются усреднением пяти параллельных результатов измерений при каждой температуре, обработаны современными методами математической статистики и их достоверность не вызывает сомнений.

Выводы

Таким образом, впервые получен кобальто-манганит состава $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ и исследованы его рентгенографические и термодинамические характеристики.

Полученные результаты служат основами для проведения дальнейших электрофизических исследований для выяснения природы фазовых переходов II-рода у данного соединения, для расчета химических и фазовых равновесий по II- и III – законам термодинамики с его участием. Также полученные термохимические константы служат исходными информационными массивами для загрузки в фундаментальные международные справочники и банки данных термодинамических констант.

ЛИТЕРАТУРА

- [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] Балакирев В.М., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Мanganites: равновесие и нестабильные состояния.– Екатеринбург, 2000. – 398 с.
- [3] Khirnyi V.F., Kozlovskii A.A., Semenov A.V., Puzikov V.M. The spin states of cobalt ions and thermo-e.m.f. in erbium and holmium cobaltites //Functional materials. – 2009. – V. 16, №2. – P. 150-154.
- [4] Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Еремин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179, №8. – С. 837-860.
- [5] Vydra F., Přibil R. New redox systems. – II. Oxidation cobalt^{II} with iron^{III} chloride in 1:10-phenanthroline solutions // Talanta. – 1960. – №5. – P. 44-52.
- [6] Гайдук О.В., Пантеллер Р.П. Исследование стехиометрического состава кобальтитов редкоземельных элементов // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6, №3. – С. 159.
- [7] Гайдук О.В., Пантеллер Р.П. Количественная оценка общего содержания кобальта в кобальтитах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75, №3. – С. 14-15.
- [8] Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
- [9] Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{yH}_2\text{O}$ //Journal of the physical society of Japan. – 2003. – V. 72. – P. 3041-3044.
- [10] Briceno G., Chang H., Sun X. et al. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis // Science. – 1995. – V. 270. – P. 273-275.
- [11] Taskin A.A., Lavrov A.N. and Ando Y. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in $\text{GdBaCo}_{0.5.5}$ Single Crystals // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 27201- 27204.
- [12] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [13] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRI Ltd», 2013. – 172 с.
- [14] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов $\text{LaM}^{\text{II}}_{1.5}\text{MnFeO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал неорган. химии.– 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.
- [15] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-мanganитов $\text{LaMe}_3^{\text{I}}\text{CrMnO}_6$ и $\text{LaMe}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_{7.5}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na}; \text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca}$) // Журнал неорган. химии.– 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [16] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [17] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191с.
- [18] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы – Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- [19] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск. Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
- [20] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodinamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.
- [21] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
- [22] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. Zhurnal Ross. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleva. – 2000, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [2] Balakirev V.M., Barhatov V.P., Golikov Ju. M., Maizel' O.G. Manganites: balance and unstable states. Ekaterinburg, 2000, 398 (In Russ.).
- [3] Khirnyi V.F., Kozlovskii A.A., Semenov A.V., Puzikov V.M. Functional materials, 2009, 16, №2, 150-154 (in Eng.).
- [4] Ivanova N.B., Ovchinnikov S.G., Korshunov M.M., Eremin I.M., Kazak N.V. Uspekhi fiz. Nauk. 2009, 179, 8, 837-860 (In Russ.).
- [5] Vydra F., Přibil R. Talanta. 1960, 5, 44-52. (in Eng.).
- [6] Gayduk O.V., Panteller R.P. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza. 2011, 6, 3, 159 (In Russ.).
- [7] Gayduk O.V., Panteller R.P. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2009, 75, 3, 14-15 (In Russ.).
- [8] Pal'guev S.F., Gil'derman V.K., Zemtsov V. I. Oxide electronic conductors for electrochemical arrangement in high temperature M.: Nauka, 1990, 198 (In Russ.).
- [9] Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Journal of the physical society of Japan. 2003, 72, 3041-3044 (in Eng.).
- [10] Briceno G., Chang H., Sun X. et al. Science. 1995, 270, 273-275. (in Eng.).
- [11] Taskin A.A., Lavrov A.N. and Ando Y. Phys. Rev. Lett. 2003, 90, P. 27201- 27204 (in Eng.).

- [12] Kassenov B.K., Bekturgenov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, 2012, 112 (In Russ.).
- [13] Kassenov B.K., Bekturgenov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: « TENGRI Ltd »*, 2013, 172 (In Russ.).
- [14] Kassenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A. Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. 2014, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [15] Kassenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S. Zh., Kasenova Sh. B., Abil'daeva A. Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. 2013, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [16] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. M.: *Izd-vo MGU*, 1969, 232 (In Russ.).
- [17] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. M.: *Standartgiz*, 1959, 191 (In Russ.).
- [18] Platunov E. S., Buravoi S. E., Kurepin V. V., Petrov G. S. in Thermophysical Measurements and Devices. L.: *Mashinostroyeniye*, 1986, 256. (In Russ.).
- [19] Technical Description and Operating Instructions for IT-S-400. *Aktyub. Zavod "Etalon"*, Aktyubinsk, 1986. (In Russ.).
- [20] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodinamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. *Washington*, 1978, 456 (in Eng.).
- [21] Spiridonov V. P. and Lopatkin A. A. Mathematical processing of Physicochemical data. M.: *Izd-va MGU*, 1970, 221 (in Russ.).
- [22] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, 1987, 108-123 (In Russ.).

**LaK₂CoMnO₅ ЖАҢА КОБАЛЬТ-МАНГАНИТИН СИНТЕЗІ
ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТҮРФЫДАН ЗЕРТТЕУ**

**М.О. Тұртубаева¹, Б.Қ. Қасенов², Ш.Б. Қасенова²,
Ж.И. Сагынтаева², Е.Е. Қуанышбеков¹**

¹ - Е.А. Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.

² - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

Түйін сөздер: кобальт, манганит, синтез, рентгенография, термодинамика.

Аннотация. Соңғы жылдары қатты денелер физикасы мен химиясы дамуында негізгі назар бейорганикалық материалдар саласы зерттеулеріне бөлінуде. Осыған байланысты берілген жумыстың мақсаты болып жаңа LaK₂CoMnO₅-тің синтезі мен олардың термодинамикалық тұрғыдан зерттеуі табылады. Керамикалық технология әдісімен ланттан (III), кобальт (II), Mn(III) тотықтары мен калий карбонатынан LaK₂CoMnO₅ кобальт-манганиті синтезделіп алынды.

Рентгенфазалық әдіспен кобальт-манганиттің кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды: $a=16,84$ E, $V^0=4772,18$ E³, $Z=6$, $V_{\text{пл.я}}^0 = 803,93$ E³, $\rho_{\text{рент.}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,09 \pm 0,08$ г/см³. Кобальт-манганиттің термодинамикалық зерттеу нәтижелері көрсетілген. Жылу сыйымдылықты 298,15-673 K аралықта калориметрлік зерттеу нәтижелерінде косылыштың $C_p \sim f(T)$ тәуелділік кисығында 348 K және 448 K температураларында λ – сияқты эффектілер байқалып, оларды ескере отырып жылу сыйымдылықтарының тендеулері корытылып шығарылды. Зерттеліп отырған кобальт-манганиттің термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ температураға тәуелділіктері есептелді.

Поступила 23.05.2016 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 01.06.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,25 п.л. Тираж 300. Заказ 3.