

7. Государственная фармакопея Республики Беларусь. Т. 1. Общие методы контроля качества лекарственных средств / Под общ. ред. Г. В. Годовальникова. Молодечно: Победа, 2009. С. 134.
8. Государственная фармакопея Республики Беларусь. Т. 2. Общие методы контроля качества лекарственных средств / Под общ. ред. Г. В. Годовальникова. Молодечно: Победа, 2009. С. 202.
9. S a s c o D. // Carbohydrate Research. 1988. Vol. 184. P. 193–202.
10. S a n g Y. // Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 67. P. 201–212.

M. V. ZHYHALA, N. K. YURKSHTOVICH, N. V. GOLUB

THE SYNTHESIS OF DEXTRAN PHOSPHATES

Summary

The influence of dextran etherification conditions in the system urea – orthophosphoric acid on a degree of phosphate groups substitution and zol-fraction output was studied. Materials with the degree of substitution by phosphate (DS_p) and carbamate groups (DS_N) 0,29–0,67 and 0,13–0,30 respectively were obtained. The dextran phosphates were evaluated to be mono- and dibasic mono- and diphosphates, which percentage depends on the system conditions, by IR spectroscopy, ^{31}P -nuclear magnetic resonance (NMR). Optimum conditions for the obtaining of the stable viscous solutions of dextran phosphates have been defined. It was established that at a fixed phosphorus content in polysaccharides the solubility of phosphates increases due to increase in moisture content of the initial samples and decrease in temperature of the process of phosphorylation up to 100 °C. With the growth of the reaction temperature the medium molecular weight of the reaction products significantly increased and their solubility was sharply reduced.

УДК 544.02/03:546.654–3

А. А. ЗАТЮПО

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МАНИТНЫЙ МОМЕНТ ИОНОВ Sm^{3+} В КОБАЛЬТИТАХ-ГАЛЛАТАХ САМАРИЯ $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 5-300 К

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Кобальтиты редкоземельных элементов LnCoO_3 и твердые растворы на их основе со структурой перовскита обладают очень богатым набором свойств, часть которых присуща только им. Среди этих свойств выделяются гигантское магнетосопротивление, аномалии магнитной восприимчивости, термо-ЭДС, а также переходы полупроводник–металл [1]. За основные особенности магнитных, электрических и структурных свойств редкоземельных кобальтитов отвечают изменения спинового состояний иона Co^{3+} , которые проявляются в виде конкуренции низкоспинового (LS), $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$, $\mu_{эфф} = 0$, высокоспинового (HS), $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$, $\mu_{эфф} = 4,9\mu_B$, и промежуточнospинового (IS), $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$, $\mu_{эфф} = 2,83\mu_B$, состояний. Ионы La^{3+} , Lu^{3+} являются диамагнитными, остальные ионы редкоземельных элементов имеют спин-орбитальный магнитный момент. Отсюда следует, что магнетизм SmCoO_3 определяется ионами Sm^{3+} и Co^{3+} и это соединение является парамагнетиком даже при низких температурах, когда ионы кобальта находятся в LS-состоянии [2]. Многочисленные эксперименты, проведенные для LaCoO_3 и родственных ему соединений, показали, что при низких температурах во всех соединениях ряда LnCoO_3 реализуется немагнитное состояние ионов Co^{3+} (LS) [3, 4]. Наиболее изученным представителем семейства редкоземельных кобальтитов в настоящее время является LaCoO_3 . Относительно других соединений ряда LnCoO_3 пока недостаточно экспериментальных данных, особенно в области низких температур. В работе [1] изучены низкотемпературные магнитные свойства SmCoO_3 и GdCoO_3 . Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии замещения ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} на магнитное поведение ионов редкоземельных элементов в кобальтитах LnCoO_3 . В то же время эксперименты показывают, что именно твердые растворы на основе кобальтита LnCoO_3 обладают более широким спектром основных физико-химических свойств и, следовательно, являются наиболее перспективными материалами с практической точки зрения.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование низкотемпературных магнитных свойств кобальтитов-галлатов самария двойной системы $\text{SmCoO}_3 - \text{SmGaO}_3$, в которой происходит магнитное разбавление ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} .

Методика эксперимента. Кобальтиты-галлаты $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$) получали керамическим методом из оксидов самария, кобальта (Co_3O_4), галлия. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных оксидов, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали при 1523 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов-галлатов самария определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Удельная намагниченность ($\sigma_{\text{уд.назм}}$) и удельная магнитная восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) полученных образцов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, в которых происходит магнитное разбавление ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} , измерялась вибрационным методом в интервале температур 5–300 К в полях до 14 Тл на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгенограмм образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ показал, что в данной системе при увеличении степени замещения x ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} от 0 до 0,5 все рентгеновские линии фазы со структурой перовскита $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ постепенно смещаются в сторону меньших углов 2θ . Это свидетельствует о том, что в указанном интервале x образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры кристаллической решетки a , b , c которых линейно возрастают. Однако образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $0,2 \leq x \leq 0,5$, кроме основной фазы твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, содержали также в небольшом количестве фазу $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{уд}}$), определенные в интервале температур 5–300 К, представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что магнитная восприимчивость всех составов монотонно уменьшается с увеличением температуры до 300 К.

Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{уд}}$) для кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приведены на рис. 2. Согласно литературным данным [3, 4], ионы Co^{3+} в SmCoO_3 при температурах ниже 300 К находятся в низкоспиновом состоянии и магнитные свойства SmCoO_3 при низких температурах определяются ионами Sm^{3+} .

Исходя из представленных рисунков видно, что температурный ход обратной магнитной восприимчивости для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ существенно нелинеен, что указывает на невыполнение в интервале температур 5–300 К закона Кюри–Вейсса. В связи с этим обработка полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости для твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ проведена нами, как и в работе [1],

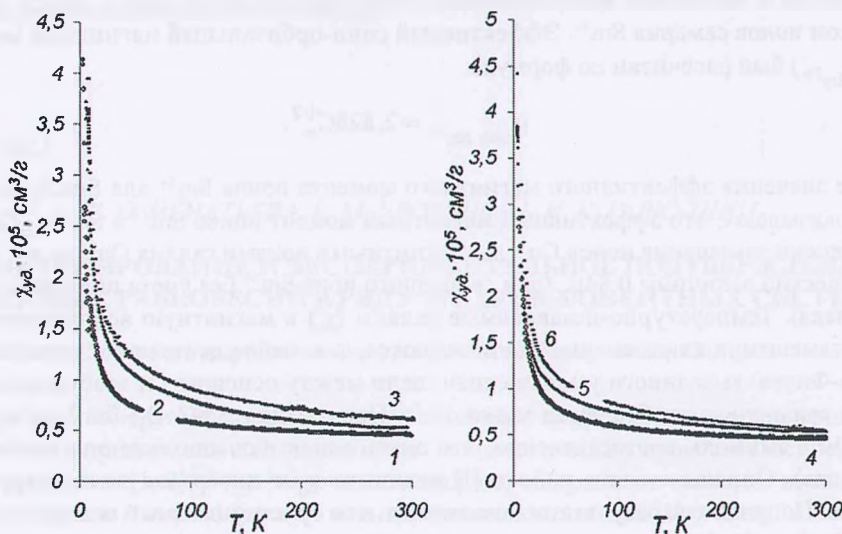


Рис. 1. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{уд}}$) для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,2; 5 – 0,4

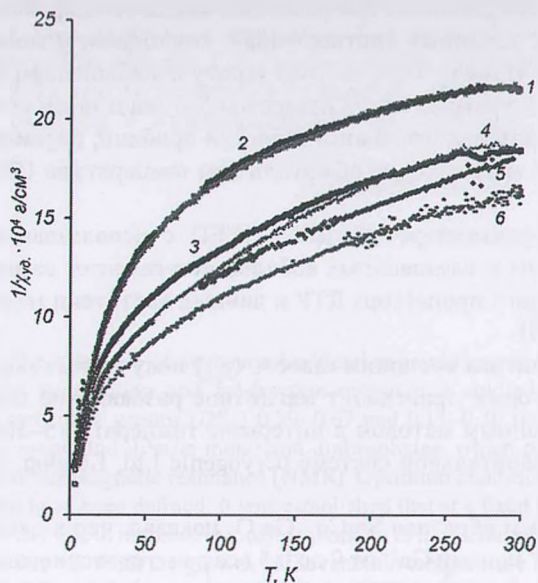


Рис. 2. Обратная зависимость удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_m$) от T для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

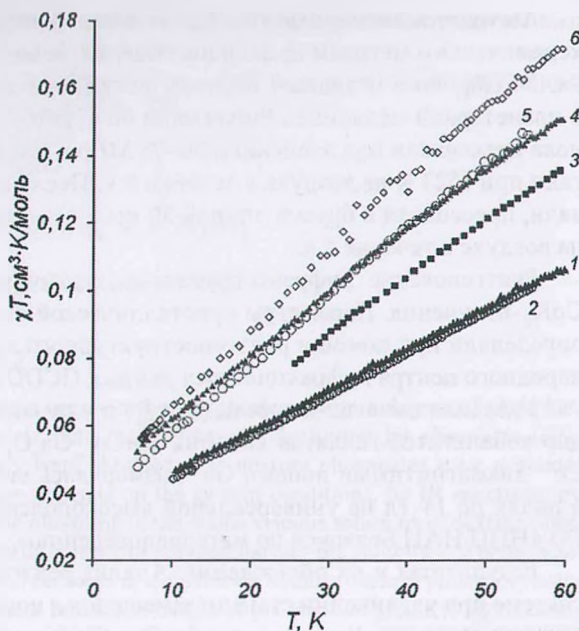


Рис. 3. Температурная зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости (χ_m) на температуру (T) для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

путем построения зависимостей произведения $\chi_{\text{мол}} T$ от T . Для всех образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ для температурного интервала 10–60 К произведение $\chi_{\text{мол}} T$ ведет себя как линейная функция температуры (рис. 3). Таким образом, магнитная восприимчивость SmCoO_3 может быть представлена в виде суммы двух вкладов: подчиняющегося закону Кюри и температурно-независимого χ_0 :

$$\chi_{\text{мол}} = C_m/T + \chi_0 \quad (1)$$

где C_m – молярная постоянная Кюри.

Методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $\chi_{\text{мол}} T$ от T ($\chi_{\text{мол}} T = aT + b$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны молярные постоянные Кюри C_m (численно равные коэффициенту b) и численно равные коэффициенту a температурно-независимые вклады в магнитную восприимчивость ионов Sm^{3+} , т. е. вклады от поляризационного парамагнетизма Ван-Флека (χ_0). Было сделано предположение, что при температуре ниже 60 К ионы кобальта Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии и магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ определяется магнитным моментом ионов самария Sm^{3+} . Эффективный спин-орбитальный магнитный момент ионов самария Sm^{3+} ($\mu_{\text{эфф. Sm}^{3+}}$) был рассчитан по формуле:

$$\mu_{\text{эфф. Sm}^{3+}} = 2,828 C_m^{1/2} \quad (2)$$

Полученные значения эффективного магнитного момента ионов Sm^{3+} для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приведены в таблице. Они показывают, что эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} в $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ практически не зависит от степени замещения ионов Co^{3+} диамагнитными ионами галлия Ga^{3+} до $x = 0,5$ и его значение меньше теоретической величины $0,84\mu_B$ (для свободного иона Sm^{3+} без учета поляризационного парамагнетизма Ван-Флека). Температурно-независимые вклады (χ_0) в магнитную восприимчивость при повышении степени замещения x постепенно увеличиваются, т. е. наблюдается рост поляризационного парамагнетизма Ван-Флека, вызванного уменьшением щели между основным и возбужденным состояниями ионов Sm^{3+} при магнитном разбавлении ионов Co^{3+} . Причем для SmCoO_3 , $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ составляет $1,22 \cdot 10^{-3}$ и $2,23 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$ соответственно, что значительно больше, чем для свободного иона Sm^{3+} ($0,676 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$). Определенная в работе [1] величина χ_0 в интервале температур 10–300 К равна $1,46 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$. Полученные результаты показывают, что ориентационный вклад в магнитную восприимчивость для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ оказывается меньше, а поляризационный – больше, чем для свободного иона Sm^{3+} . Это указывает на «частичное замораживание» орбитального момента и большую поляризуемость электронной оболочки иона Sm^{3+} в кристаллическом поле искаженной структуры перовскита.

Молярные постоянные Кюри (C_M), температурно-независимые вклады (χ_0) в магнитную восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 10–60 К

$\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при x	C_M , см ³ /К/моль	χ_0 , см ³ /моль	$\mu_{\text{эфф. Sm}^{3+}} \cdot \mu_B$
0	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,52
0,1	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,50
0,2	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,54
0,3	$4,42 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,59
0,4	$3,77 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0,55
0,5	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,59

Выводы. Керамическим методом на воздухе при 1523 К из оксидов самария, галлия, кобальта (Co_3O_4) проведен синтез кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Рентгенофазовый анализ показал, что в системе $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Однако образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $0,2 \leq x \leq 0,5$ содержали также в небольшом количестве фазу $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости полученных образцов в интервале температур 5–300 К. Показано, что в образцах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 5–60 К эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} практически не зависит от степени замещения ионов Co^{3+} диамагнитными ионами галлия Ga^{3+} и его значение меньше теоретической величины $0,84\mu_B$, что указывает на «частичное замораживание» орбитального момента кристаллическим полем структуры перовскита.

Литература

- Иванова Н. Б. и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 11. С. 2027–2032.
- Лубинский Н. Н. Физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов-галлатов лантана, неодима со структурой перовскита: Дис. ... канд. хим. наук: 02.10.04. Минск, 2009. 182 с.
- Иванова Н. Б. и др. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179, № 8. С. 838–860.
- Itoh M. et al. // Physica B 281–282. 2000. P. 510–511.

A. A. ZATSIUPA

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND EFFECTIVE MAGNETIC MOMENT OF Sm^{3+} IN SAMARIUM COBALTITES-GALLATES $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ WITHIN 5–300 K TEMPERATURE INTERVAL

Summary

Investigation of low-temperature magnetic properties of samarium cobaltites-gallates of SmCoO_3 – SmGaO_3 system was made. It was shown that at 5–60 K in the $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ samples effective magnetic moment of samarium ions practically didn't depend on substitution degree of Co^{3+} ions by diamagnetic Ga^{3+} gallium ions, and its value is less than theoretical value $0,84\mu_B$ that indicates partial «freezing» of orbital moment.

УДК 543.572.3:541.123.3

Е. О. ИГНАТЬЕВА, Е. М. ДВОРЯНОВА, И. К. ГАРКУШИН

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Самарский государственный технический университет, Самара

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов [1, 2]. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы, малоизученные и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Изучение таких солевых систем на сегодняшний день актуально.

В работе предложена методика прогнозирования характеристик тройных эвтектик на основании изучения рядов однотипных двух- и трехкомпонентных систем, сравнительном анализе их характера ликвидуса,