

I. Tsyrluneva, engineer,
O. Zaporozhets, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODERN METHODS FOR DETERMINATION OF DIURETICS IN PHARMACEUTICALS AND BIOLOGICAL OBJECTS

The excessive abuse and wrong prescription of diuretics can lead to negative side effects. Analytical control of urine samples for doping agents demands detection of small amounts of diuretics. Thus, the use of highly sensitive and selective methods is required for the determination of diuretics.

Gas and high-performance liquid chromatography are the most widely used methods for the determination of diuretics since they provide multicomponent, reliable, selective and highly sensitive analysis. However in most cases chromatographic separation is possible only after pre-concentration of analytes by solid-phase or liquid-liquid extraction. Besides, long analysis time and demand of expensive instruments complicate systematic application of methods.

Other highly selective methods are spectroscopic, in particular spectrophotometric and luminescent, methods which were proved to be efficient for the determination of diuretics in aqueous solutions. Complex matrices such as urine and blood require preliminary separation of analytes. Recently solid-phase extraction of diuretics by molecularly imprinted polymers, octadecyl disks and nylon membranes from human urine was developed. High coefficient of pre-concentration and lightness of elution of analytes from surface make the application of imprinted polymers in the extraction of diuretics perspective.

Keywords: chromatographic methods, spectroscopic methods, diuretics.

УДК 546.65'56'41'42'817

Т. Войтенко, канд. хім. наук, С. Неділько, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Головченко, асист.,
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ,
М. Зеленько, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ РЬ/ВІ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК ТИПУ РЬ1212

Твердофазним методом синтезовано серію зразків ВТНП кераміки складу $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, (Pb1212) $0 ≤ x ≤ 0,3$. Досліджено залежність параметрів кристалічної ґратки системи від ступеня заміщення x . Резистивні вимірювання зразків даної системи в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К не спостерігається.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, Pb1212, твердофазний синтез.

Вступ. Відкриття явища високотемпературної надпровідності (ВТНП) викликало велику кількість досліджень як з метою вивчення природи ВТНП, так і їх практичного використання. Важливо, що можливість варіювання катіонного складу дозволяє змінювати як електрофізичні властивості, так і кристалографічні особливості ВТНП матеріалів. Однією з проблем на шляху створення технічних пристроїв на основі ВТНП кераміки є низька струмонесуча здатність зразків. Тому актуальним є пошук нових складів, що мають більш високу критичну густину струму.

Багатообіцяючими залишаються можливості практичного використання високотемпературних надпровідних сполук Pb1212, із-за їх більш високої стійкості до хімічних факторів [6,14], порівняно зі сполуками системи Y123, Bi2212.

Після одержання сполуки Y123 почалися пошуки різних варіантів заміщень у цій вже відомій сполуці [12,10,8,2,1]. Так при заміщенні Ba на Sr легко утворювалася сполука $YSr_2Cu_3O_y$. на наступному етапі припускалося, що при частковому заміщенні Cu на Pb можна буде одержати сполуку $YSr_2(Cu_{3-x}Pb_x)O_y$. Але Pb не заміщував Cu в шарах CuO , а утворював окрему кристалічну структуру, яку назвали $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$, (Pb1212) [11,13,7,5].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення фазового складу, кристалографічних параметрів та надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів, складу $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7-δ}$.

Всі зразки систем виготовляли методом двостадійного твердофазного синтезу з попереднім одержанням прекурсору та наступним відпалюванням в атмосфері кисню. Як вихідні речовини використовувались оксиди купруму, плюмбуму, бісмуту, ітрію, а також карбонати барію, кальцію і стронцію.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Для синтезу зразків використовувались бісмут, купрум (II), ітрію, плюмбум оксиди, барій, стронцій, кальцій карбонати.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, купруму (II) – прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексид, бісмуту - прямим трилонометричним титруванням з індикатором пірокатехиновим фіолетовим, Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} – оберненим титруванням з індикатором еріохром чорний "Т" [3–4].

На першій стадії суміш оксидів купруму та ітрію, карбонатів барію, кальцію і стронцію, взятих у розрахованому стехіометричному співвідношенні, ретельно перетирали в агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 48 годин при температурі 900°C до зникнення характеристичних смуг поглинання CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах (з проміжним перетиранням). Далі додавали до прекурсору розраховану кількість оксидів плюмбуму і бісмуту, перетирали шихту, пресували її в таблетки, і відпалювали їх в печі з поступовим нагріванням протягом 3 год. при температурі 800°C. Далі речовину знову перетирали і пресували в таблетки, які відпалювали протягом 72 годин при температурі 850°C з проміжним перетиранням і пресуванням в таблетки, кожні 24 години, та подальшою витримкою в потоці кисню. Температура в печі контролювалася за допомогою термодари хромель-алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання $± 5°C$).

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра UR-10 в області 1200–1700 cm^{-1} , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Su_{Kα}$ випромінювання з Ni-фільтром).

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300–78 К стандартним чотиризондним зондовим методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі SELMI-125K.

Результати та їх обговорення. Був проведений пошук оптимального складу Pb1212, що містить обидва лужно-земельні елементи – Sr і Ba. Одночасно з цим змінювалося співвідношення інших катіонів, що містяться

в даній системі, зокрема $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$; $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$.

Всі одержані зразки мали тетрагональну структуру (просторова група симетрії $P4/mmm$).

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки для сполук у системі $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$

Склад	Параметри кристалічних ґраток		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
$(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8365(1)	27,5080(7)	404,88(3)
$(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8363(7)	27,50(1)	404,7(3)
$(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8367(4)	27,510(4)	405,0(1)
$(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,8359(4)	27,510(3)	404,8(1)

Резистивні вимірювання зразків даної системи в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К не спостерігається, проте з вигляду кривої ми можемо бачити, що він є надпровідним при температурі нижче 77 К. В літературі повідомлялися, що критичні температури для зразків з подібним типом заміщення нижче 72 К [9].

Методом просвічуючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру зразків $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,25}\text{Cu}_{0,75})\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{1,5}(\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Ba}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Показано, що структура зразка $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (рис.1а) є достатньо однорідною і для неї характерні досить чіткі зерна з середнім розміром зерна < 1 мкм. Порівняння даних рентгенофазового аналізу і просвічуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Pb 1212.

Рентгенографічні дослідження зразків наведених складів, показали, що серед одержаних нами зразків найбільш оптимальним за параметрами є $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, який і було взято, як основу для наших подальших досліджень.

З літератури відомо, що варіювання катіонного складу, зокрема заміщення Pb^{2+} на Bi^{3+} , може привести до збільшення густини критичного струму в даних зразках, тому і наступним етапом нашої роботи був синтез зразків складу $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,3$.

Рентгенофазові дослідження синтезованих зразків у системі $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, показали, що область гомогенності становить $0 \leq x \leq 0,3$ (рис. 2). Із збільшенням значення x у зразках поряд з фазою Pb 1212 спостерігаються домішки фази CuO , Bi_2O_3 , при цьому відбувається зміна параметрів кристалічної ґратки в порівнянні з чистою Pb 1212 фазою.

Для всіх одержаних зразків було розраховано параметри елементарної комірки. Зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметру c та об'єму елементарної комірки, при одночасному зменшенні параметру a (табл. 2), що пов'язано з можливим переходом $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ і утворення катіону Pb^{4+} ($r(\text{Pb}^{4+}) = 0,94 \text{ Å}$, КЧ = 8), радіус якого менший за радіус Bi^{3+} ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1,17 \text{ Å}$, КЧ = 8). Радіуси подаються за системою радіусів Шенона.

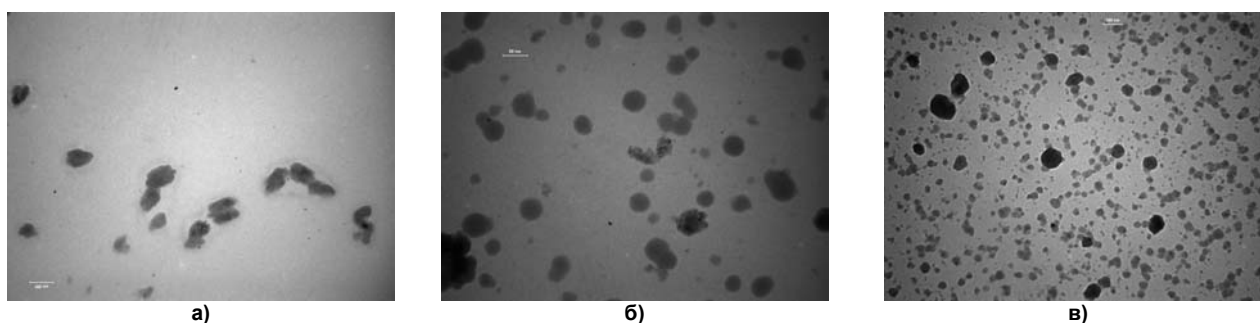


Рис. 1 ПЕМ фотографії зразків складу $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (а), $(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (б) та $(\text{Pb}_{0,3}\text{Bi}_{0,2}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (в)

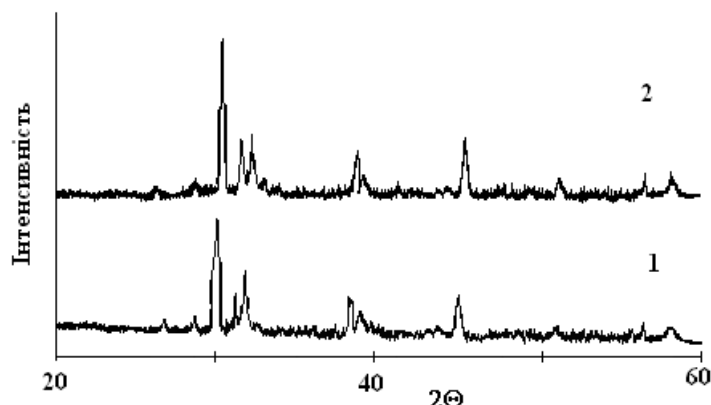


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (1) та $(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (2).

Таблиця 2

Залежність параметрів елементарної комірки для зразків складу $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,3$ від ступеня заміщення

Склад	Параметри елементарної комірки		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
$(\text{Pb}_{0,4}\text{Bi}_{0,1}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,85(1)	27,37(8)	405(5)
$(\text{Pb}_{0,3}\text{Bi}_{0,2}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,83(1)	27,48(8)	405(4)
$(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$	3,83(1)	27,50(6)	406(3)

Резистивні вимірювання зразків складу $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,3$ в інтервалі температур 77-300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К, як і у попередньому випадку, не досягається.

Для уточнення складу фаз за даними рентгенофазового аналізу методом просвічуючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру зразків $(\text{Pb}_{0,5-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,3$. Показано, що структура зразка $(\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,3}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (б) та $(\text{Pb}_{0,3}\text{Bi}_{0,2}\text{Cu}_{0,5})\text{SrBa}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (в). (рис. 1 б,в) є достатньо однорідною і для неї характерні досить чіткі зерна з середнім розміром зерна < 1 мкм.

Таким чином, одержані дані свідчать про існування зв'язку між ступенем заміщення x та параметрами елементарної комірки, зокрема зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення об'єму елементарної комірки та показано, що одним з головних факторів, який впливає на кристалографічні особливості у даній системі, є співвідношення катіонів Pb:Cu:Bi.

Список використаних джерел

1. Мороз А.Л., Синтез и исследование сверхпроводящих купратов на основе PbSrYCaCuO фазы 1212 / Мороз А.Л., Недилько С.А. // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 181–183.
2. Недилько С.А. Синтез и исследование монокристаллов сверхпроводящего купрата PbSrYCaCuO фазы 1212 / Недилько С.А., Мороз А.Л. // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62. – № 9. – С. 7–9.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – 1206 с.

Т. Войтенко, канд. хим. наук, С. Недилько, д-р хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Головченко, ассистент,
Национальный медицинский университет імені А.А. Богомольца, Київ,
М. Зеленько, канд. хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Pb/Bi НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА Pb1212

Твердофазным методом синтезирована серия образцов ВТСП керамики состава $\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$, (Pb1212) $0 \leq x \leq 0,3$. Исследована зависимость параметров кристаллической решетки системы от степени замещения x . Резистивные измерения образцов данной системы в интервале температур 77–300 К показали, что сверхпроводящий переход при температуре выше 77 К не наблюдается.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, Pb1212, твердофазный синтез.

T. Voitenko, PhD, S. Nedilko, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
O. Golovchenko,
Bogomolets National Medical University, Kyiv,
M. Zelenko, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF Pb/Bi SUBSTITUTIONS ON THE PROPERTIES OF Pb1212 COMPOUNDS

Polycrystalline samples of $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$, (Pb1212) $0 \leq x \leq 0,3$ were prepared to study the influence of Pb/Bi substitution on its physical properties. Ceramic HTSC samples of $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$, (Pb1212) $0 \leq x \leq 0,3$ were synthesized by standard solid-state reaction from the starting materials Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , Y_2O_3 , CaCO_3 and CuO . In the first stage a mixture of powders taken in stoichiometric ratio calculated carefully grinded in the agate mortar and annealed in porcelain crucibles in a muffle furnace for 48 hours at 900°C in the disappearance of the characteristic absorption bands of CO_3^{2-} in IR spectra (with intermediate grinding). After that the powder was properly mixed in agate mortars and pressed into pellets. The pellets were sintered for 72 hour at temperatures 850–900°C in air. A second annealing was performed at 750°C in flowing O_2 for 8 h. The X-Ray diffraction patterns reveals that all the compounds are crystallized in space group $P4/mmm$ $R123$ structure and show mainly the formation of the tetragonal Pb1212 phase. Dependence of lattice parameters from the displacement degree x was studied. Change of lattice parameters related to a possible transition $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$. It's adjusted that for solid solutions $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$, (Pb1212) $0 \leq x \leq 0,3$ have superconductivity properties in temperature interval bellow 77–300 K. Our study reveals that superconductivity and structure stabilization in Pb-based are more critical to sintering conditions than other cuprates. The SEM images of the objects under investigation show particles of different shape which have diameter 1 μm . Therefore, findings suggest that with increasing degree of substitution x an increase in the volume of the unit cell is shown that one of the main factors that affect the crystallographic features of this system is the ratio of cations Pb: Cu: Bi.

Key words: high temperature superconductors, Pb1212, solid-state synthesis.

4. Шварценбах, Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Adachi S. Study on annealing treatment and Sr/Ca for Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O ceramics with "1212" structure / Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – № 4B. – P. L690–L693.
6. Beals T.P. Properties and substitutional chemistry of layered lead cuprate superconductors. // J. Mater. Chem. – 1998. – V.8. – № 1. – P.1–12.
7. Cava R.J., Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides / Cava R.J., Baltogg B., Craewick J.J. et al. // Nature. – 1988 – V. 336, № 6196. – P. 211–214.
8. Dabkowski A., Growth and characterization of superconducting single crystals of layered 1212 PbSrYCaCu oxide / Dabkowski A., Dabkowski H., Greedan J.E. et al // J. Cryst. Growth. – 1993. – V. 126. – № 2–3. – P. 471–479.
9. Herbert C. YBaCuO and REBaCuO HTS for applications // Int. J. Appl. Ceram. Tec. – 2007. – V. 4. – P. 203–216.
10. Maeda T., Substitution effects of calcium for strontium in lead-based layered copper oxides, lead copper strontium yttrium calcium cuprate $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+5}$ / Maeda T., Sakuyama K., Isava K. S. et al. // Physica C. – 1991. – V. 185–189 (Pt.1). – P. 687–688.
11. Maeda T. Oxide superconductor and its manufacturing method / Maeda T., Sakujama K., Koriyama S. et al. // International Superconductivity Technology Center 14 Jun. – 1990. – 19 p.
12. Rouillon T. Superconductivity up to 100 K in lead cuprates: a new superconductor $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$ / Rouillon T., Provost J., Hervieu M. et al. // Physica C. – 1989. – V. 159. – P. 201–209.
13. Sheng Z.Z. Bulk superconductivity at 120 K in the thallium-calcium/barium-copper-oxygen (Tl-Ca/Ba-Cu-O) system / Sheng Z.Z., Hermann A.M. // Nature. – 1988. – V. 332, № 6160. – P. 138–139.
14. Wu M.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase yttrium-barium-copper-oxygen compound system at ambient pressure / Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58, № 9. – P.908–910.

Надійшла до редколегії 30.12.13