

При этом в органическую фазу переходит 72,3 % Re с нижним пределом его обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ г/мл Re.

Таким образом, разработаны фотометрический и экстракционно-фотометрический методы определения рения в природных водах с нижним пределом обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-9}$ г/мл Re.

Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М., 1974.
2. Иванов В.В. и др. Геохимия рения. М., 1969.
3. Тараян В.М. Аналитическая химия рения. Ереван, 1966.
4. Tribolat S. // Compt. rendu. 1947. Vol. 224. P. 469.
5. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М., 1977. С. 93.

*Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик,
Геохимический институт РАН, г. Москва*

27 марта 2006 г.

УДК 541.123.3:543.572.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА Na//F, Cl, Br

© 2006 г. Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров,
А.М. Амадзиев

By traditional methods of the physical and chemical analysis differential thermal (DTA) and X-Ray phase (RFA) are investigated phase balance in three-componental system Na//F, Cl, Br it is established, that in system a continuous number of firm solutions. Heats of phase transitions of some structures located on a monovariant curve are determined.

Теплоаккумулирующие материалы на основе многокомпонентных солевых систем обладают определенным набором свойств, зависящих от способа получения, элементного и фазового составов. В данной работе приводятся результаты физико-химического анализа трехкомпонентной системы (Na//F, Cl, Br) сформированной из галогенидов щелочных металлов, обладающих высокими значениями теплот фазовых переходов [1, 2]. Исследования предприняты с целью разработки теплоаккумулирующих фазопереходных материалов.

Экспериментальная часть

Исследования проводились традиционными методами физико-химического анализа: ДТА и РФА. Для записи кривых охлаждения (нагрева) применяли установку ДТА, собранную на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4 с усилением сигнала дифференциальной термпары фотоусилителем Ф-116/1 [3]. Рентгенограммы снимались с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 (Cu K α -излучение, никелевый фильтр). Составы для РФА отжигались в течение 18–20 ч на 10–15 °С ниже темпе-

ратур кристаллизаций образцов, а затем закачивались при 0 °С. Величины теплот фазовых переходов ($\Delta H_{пл}$) определялись по методике, предложенной в [4]. Использовались платиновые микротигли и платина-платинородиевые термодпары. Масса навесок – 0,3 г.

Все исходные реактивы квалификации «х.ч.» были предварительно прокалены. Составы выражены в молекулярных процентах (мол. %), а температуры – в градусах Цельсия (°С).

Результаты и обсуждение

Двухкомпонентные системы, являющиеся элементами ограничения исследуемого объекта, изучены ранее: Na/Cl, Br [5], непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 731 °С и 72 % бромида натрия; Na/F, Cl [5], эвтектика при 675 °С и 33,3 % фторида натрия; Na/F, Br [6], эвтектика при 642 °С и 73 % бромида натрия.

Система Na/F, Cl, Br. Если в элементы ограничения трехкомпонентной системы входят две двойные системы с эвтектиками и одна с непрерывным рядом твердых растворов, возможны два варианта: распад твердых растворов с образованием тройной неинвариантной точки или образование твердых растворов поясного типа [7]. С целью выявления морфологии поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы ДТА исследованы три состава I, II, III (рис. 1) (I [50 % NaF + 20 % NaCl + 30 % NaBr], II [20 % NaF + 70 % NaCl + 10 % NaBr], III [15 % NaF + 10 % NaCl + 75 % NaBr]). На термограммах этих составов по два термоэффекта. Это позволяет предположить, что в системе образуются твердые растворы поясного типа $Na[Cl_xBr_{(1-x)}]$. Для подтверждения данного прогноза, согласно общим правилам проекционно-термографического метода [8], в поле кристаллизации фторида натрия (преобладающее) экспериментально ДТА изучен одномерный политермический разрез АВ (рис. 1) (А – 40 % NaF + 60 % NaCl; В – 40 % NaF + 60 % NaBr). Диаграмма состояния этого разреза, построенная по данным ДТА, характеризуется наличием двух плавных кривых, не имеющих экстремумов (рис. 2). Для определения температуры кристаллизации расплавов и границ прохождения моновариантной линии, ДТА изучены три политермических разреза (рис. 3): ВС (В – 40 % NaF + 60 % NaBr; С – 40 % NaCl + 60 % NaBr); DL (D – 60 % NaF + 40 % NaBr; L – 60 % NaCl + 40 % NaBr); MN (M – 80 % NaF + 20 % NaBr; N – 80 % NaCl + 20 % NaBr). Энтальпии плавления составов (1–5), расположенных на моновариантной кривой, определены количественным ДТА и представлены в табл. 1; РФА свидетельствует об устойчивости твердых растворов $Na[Cl_xBr_{(1-x)}]$ в трехкомпонентной системе (рис. 4, табл. 2).

К теплоаккумулирующим материалам предъявляют ряд требований, одним из которых является постоянство состава при многократном плавлении и кристаллизации (цикличность). С целью определения термической стойкости составов, расположенных на моновариантной линии, герметически закрытые платиновые тигли с образцами погружались в шахт-

ную печь с подводом термопар ко дну тиглей и подвергались многократному плавлению и кристаллизации (100 раз). Сравнение данных дифрактограмм РФА и термограмм ДТА образцов до многократного нагрева и охлаждения и после показывает, что фазовый состав ($\text{Na}[\text{Cl}_x\text{Br}_{(1-x)}] + \text{NaF}$) и теплота плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) не претерпевают изменений.

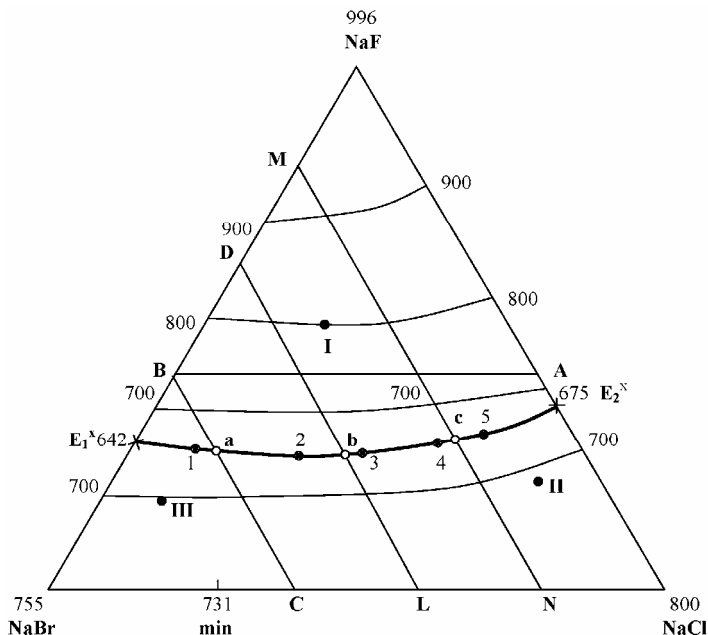


Рис. 1. Фазовый комплекс системы $\text{Na}/\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и расположение политермических разрезов: AB ; MN ; DL ; BC

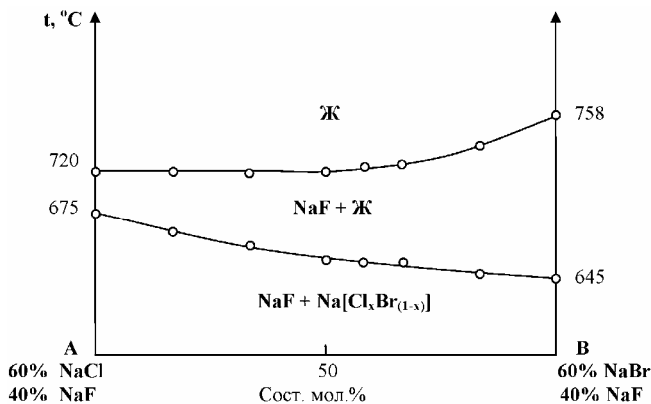


Рис. 2. Диаграмма состояний политермического разреза AB системы $\text{Na}/\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

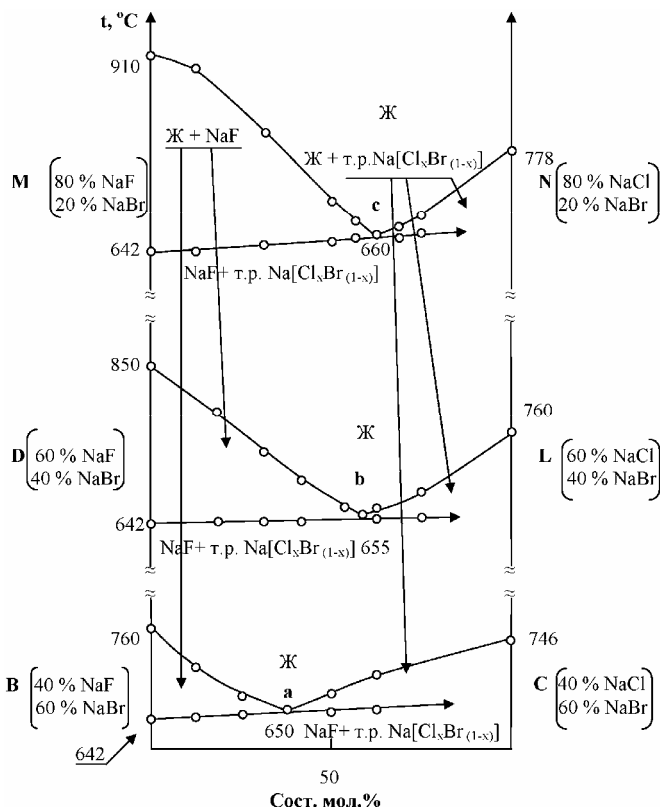


Рис. 3. Диаграммы состояния политермических разрезов: BC, DL, MN системы Na//F, Cl, Br

Таблица 1

**Теплофизические характеристики
двухкомпонентных систем: Na//F, Cl; Na//F, Br и составов,
расположенных на моновариантной линии**

Обозначение	Сост. мол.%			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}$
	NaF	NaCl	NaBr		
E_1^x	27	—	73	642	360,5
E_2^x	33,5	66,5	—	675	572,1
1	25	12	63	645	365,3
2	24	27	49	655	410,7
3	25	37	38	655	425,2
4	26	50	24	675	459
5	29	56	15	655	443,7

Примечание. 1–5 – составы, расположенные на моновариантной линии;

E_1^x, E_2^x – двухкомпонентные эвтектические.

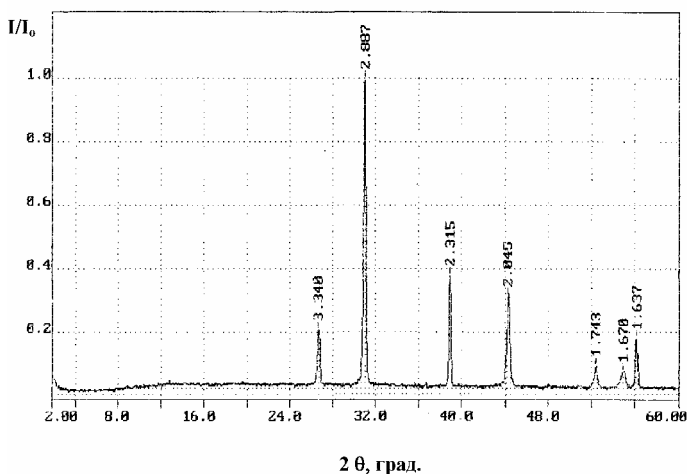


Рис. 4. Дифрактограмма состава 30 % NaCl + 30 % NaBr + 40 % NaF системы Na/F, Cl, Br

Таблица 2

**Результаты идентификации дифрактограммы состава:
30 % NaCl + 30 % NaBr + 40 % NaF системы Na/F, Cl, Br**

№	2 θ, град	d, Å°	I/I ₀	Фаза
1	26,69	3,348	21,1	Na[Cl _x Br _(1-x)]
2	30,97	2,887	100,0	Na[Cl _x Br _(1-x)]
3	38,91	2,315	38,3	NaF
4	44,29	2,045	31,8	Na[Cl _x Br _(1-x)]
5	52,50	1,743	9,8	Na[Cl _x Br _(1-x)]
6	55,00	1,670	7,9	Na[Cl _x Br _(1-x)]
7	56,20	1,630	18,3	NaF

Заключение

В тепловых аккумуляторах в качестве теплонакопителей используются соли, кристаллогидраты и эвтектические смеси. Учитывая хорошую термическую стойкость и энтальпию плавления, выявленные нами составы могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих фазопереходных материалов. Следует отметить, что одним из важных факторов при их подборе является стоимость реактивов. В нашем случае по всей моновариантной линии (от E_1^x 642 °С до E_2^x 675 °С) можно регулировать (уменьшать, увеличивать) содержание дорогостоящих компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-08-33493а).

Литература

1. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ: Справочник. М., 1968.
2. *Глушко В.П.* Термодинамические константы веществ: Справочник. Вып. 10. Ч. 3. М., 1961.
3. *Трунин А.С. и др.* // Быстродействующие установки ДТА. Физико-химические основы переработки минерального сырья Киргизии: Тез. докл. респ. конф. Фрунзе; Илим, 1975. С. 125–127.
4. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г.* Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М., 1984. С. 99.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской. М.; Л., 1961. Т. 1.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М., 1977. Ч. 2.
7. *Трунин А.С., Гаркушин И.К., Дибиров М.А.* // Совершенствование процессов нефтехимии и нефтепереработки. Куйбышев, 1982. С. 114–120.
8. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 12.04.77. № 1372–77.

**Объединенный научно-исследовательский
и производственный центр научного объединения
института высоких температур РАН, г. Махачкала**

21 марта 2006 г.

УДК 541.123

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЗОМЕТИНОВ

© 2006 г. Э.Ф. Магомедова, В.В. Пиняскин, О.М. Шабанов

The quantum chemical calculation of atomic electronic density of synthesized and already known azomethinis was been carried out. Their antioxidizing activity in modeling system with substratum linoleni acids is studied. The electronic density on atom of carbon azomethinis groups correlates with antioxidizing activity in a number azomethinis, having in the structure NO₂ group.

Известно, что среди азометинов много лекарственных препаратов [1–5]. Нами изучена антиокислительная активность (АОА) некоторых азометинов (рис. 1). Для них проведен квантово-химический расчет методом MNDO-PM3 по программе PC GAMMES [6].

Квантово-химическими расчетами для соединений I–VIII (рис. 1) получены значения зарядов (q) на атомах азота (1), углерода (2) азометиновой группы и углерода (3) бензольного кольца (табл. 1).

