разупорядоченной структурой наблюдается в растворах с содержанием формамида 20-30 мол.‰: именно при этой концентрации при температуре 20°C наблюдается экстремум на концентрационной зависимости коэффициента объемного расширения.

Концентрационные зависимости вязкости, свободной энергии вязкого течения, избыточной рефракции, поверхностного натяжения носят монотонный характер, что свидетельствует об отсутствии ассоциатов предпочтительного состава в водных растворах во всем диапазоне концентраций формамида. Рост коэффициента диффузии формамида и концентрационная зависимость парциальных молярных объемов свидетельствуют об увеличении размеров ассоциатов с ростом концентрации формамида, т.е. формируются самоассоциаты молекул формамида. Анализ величин поверхностного натяжения свидетельствует о предпочтительном образовании $\text{HCONH}_2\text{-HCONH}_2$ и $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, а не гетероассоциатов $\text{HCONH}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Увеличение структурированности водных растворов с ростом концентрации формамида сопровождается уменьшением поверхностного натяжения, т.е. увеличением свободного объема в структуре.

Анализ разностных ИК-спектров позволяет заключить, что в области высоких концентраций формамида (15 мол.‰) вода не приводит к разрушению Н-сетки формамида.

Термический коэффициент объемного расширения жидкого формамида не изменяется с увеличением температуры, т.е. повышение температуры не приводит к разрушению Н-сетки жидкого формамида.

ИССЛЕДОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ:

$\text{Li//F, Cl, MoO}_4, \text{SO}_4 \rightarrow \text{Li//F, Br, MoO}_4, \text{SO}_4 \rightarrow \text{Li//Cl, Br, MoO}_4, \text{SO}_4$

Фролов Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Поиск и выбор оптимальной комбинации солевых смесей, а именно включающих соли лития, как представляющих интерес для использования в химической и металлургической промышленности в качестве расплавленных электролитов и теплоносителей строится на:

1) разработке все возможных прогнозов основой, которых служит уже имеющаяся база по исследованным системам, направленная на дальнейшую минимизацию экспериментально-исследовательской части;

2) непосредственное исследование многокомпонентных солевых систем, включающих соли лития, выбранных ранее на основе разработанных экспериментально-теоритических методах прогноза.

Данная работа посвящена исследованию 3 четырехкомпонентных систем: Li//F, Cl, MoO₄, SO₄, Li//F, Br, MoO₄, SO₄, Li//Cl, Br, MoO₄, SO₄ и сравнению полученных экспериментальных результатов для дальнейшего их использования в разработке метода прогноза, направленного как говорилось выше для минимизации эксперимента, которая необходима для пополнения базы исследованных систем и также для рационального поиска оптимальных составов используемых в качестве расплавленных электролитов и теплоносителей.

Все представленные системы исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА) в интервале температур 350...900°C. Скорость охлаждения образцов составляла 12...15 °C/мин, масса навесок - 0,3 г.

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ и двухкомпонентным системам взяты из [1-6], все трехкомпонентные системы входящие в представленные системы исследованы авторами.

Планирование эксперимента в системах проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [7]. Найдены характеристики, а именно температура плавления, состав и удельная энтальпия плавления невариантных точек, полученные были проанализированы и сделаны выводы

1. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. Вып. X, Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. – 300 с.

2. *Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Кондратьев И.М.* Трехкомпонентная взаимная система из фторидов и бромидов лития и натрия //Мат. VI Межд. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов. 2005. С. 512 – 515.

3. *Губанова Т.В.* Фазовые равновесия в шестикомпонентной системе Li|F, Cl, VO₃, SO₄, CrO₄, MoO₄ и элементах ее ограняния. Дис. канд. хим. наук. Самара, Самарский государственный технический университет, 2003. – 125 с.

4. *Кошкароев Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Воробьев В.П., Гаркушин И.К., Трунин А.С.* Ликвидус систем Li // WO₄, F, Cl(VO₃) и Li // WO₄, VO₃, Cl(Br) // Журн. неорган. химии.-1987.-Т.32, вып. 6, С. 1480-1483.

5. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. – 204 с.

6. Губанова Т.В., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. Трехкомпонентные системы $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. Журн. неорганической химии.-2007.-Т.52.-№ 12. С. 2095-2098.

7. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77 № 1372–77.

ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ СО СТРУКТУРОЙ БУКИБОЛА

*Прокофьева А.В., Тонкушина М.О., Сенников М.Ю.,
Остроушко А.А.*

Уральский государственный университет
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Полиоксометаллаты представляют собой класс соединений, обладающий перспективными свойствами. К таким соединениям относится полиоксометаллат со сложной структурой, имеющую сферическую форму с полостью внутри и порами по периметру, с общей формулой:

$$[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot \approx 150\text{H}_2\text{O} (\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}).$$

Диаметр такого букибола порядка 2,5 нм. Структура этих соединений позволяет предположить возможность их использования в качестве нанокапсулы или ядра-носителя для направленного переноса лекарственных средств.

Полиоксометаллат $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ был получен из раствора по методике [1]. Аттестацию проводили рядом методов: ЭПР-спектроскопия, фотонно-корреляционная спектроскопия, спектрофотометрия. Исходя из литературных данных, букибол, благодаря симметрично расположенным в его структуре высокоспиновым центрам Fe(III), является парамагнетиком. В концентрированных парамагнетиках типа букибола сильное спин-спиновое взаимодействие приводит к формированию широкого и интенсивного сигнала ЭПР, что было обнаружено нами в полученном спектре, g-фактор составил порядка 2,03.

Методом фотонно-корреляционной спектроскопии определили, что в растворе присутствуют частицы с размерами 2,7 нм, что, учитывая гидратную оболочку, очень хорошо коррелирует с литературными данными, в которых указан диаметр букибола 2,5 нм.