

углекислого газа. Далее производится сжигание остатка для определения свободного углерода при 1100° С. Количество углекислого газа определяется потенциометрически.

Точность и чувствительность метода в целом определялись на специальной установке (см. рисунок). Кварцевые стаканы с определенными навесками искусственных смесей SiO₂ + С помещались в пробоотборник-дистиллятор, где они заполнялись дистиллированным натрием. Полученные пробы подвергались отгонке

в вакууме и всем операциям, предусмотренным методикой. Относительная погрешность определения содержания углерода составляла 24,5 и 6% при введении 1 и 3 мг углерода соответственно. Предельная чувствительность предлагаемой методики ~4·10⁻⁴ вес. %.

(№ 467/5772. Статья поступила в Редакцию 13/II 1970 г., аннотация — 26/VIII 1970 г. В окончательной редакции 26/VIII 1970 г. Полный текст 0,5 а. л., 2 рис., 3 табл., 6 библиографических ссылок.)

Термодинамика трихлорида плутония в расплавленном CsCl

М. В. СМЕРНОВ, В. И. СИЛИН, О. В. СКИБА, Л. Г. БАБИРОВ

УДК 546.799.4.6*21:541.11

Методом э.д.с. измерены равновесные потенциалы плутония в среде расплавленного CsCl, содержащего 2,83·10⁻¹⁰—5,92·10⁻² ионных долей плутония при температурах 655, 685 и 710° С. Выведено полное термодинамическое уравнение зависимости электродного потенциала Pu³⁺/Pu по отношению к хлорному электроду сравнения: $E_{\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}}(\text{распл}) = -3,873 + 11,6 \cdot 10^{-4}T + 0,661 \cdot 10^{-4}T \lg [\text{Pu}^{3+}] \text{ в.}$

Отмечено, что равновесный потенциал плутония в расплаве CsCl электроотрицательнее, чем в NaCl и NaCl — KCl. Это свидетельствует об усилении специфического взаимодействия трихлорида плутония с хлоридами щелочных металлов по мере увеличения радиуса катиона соли-растворителя.

Показано, что при одинаковых условиях (температура и концентрации) потенциал плутония отрицатель-

нее потенциала урана на 0,3 в, что может обеспечить их раздельное выделение на индифферентном электроде из расплава CsCl, содержащего смесь ионов U³⁺ и Pu³⁺.

Изменение парциальной молярной свободной энергии Гиббса при образовании трихлорида плутония по реакции $\text{Pu}_{\text{ж}} + 3/2 \text{Cl}_2 \text{г} = \text{PuCl}_3(\text{распл})$ в хлориде цезия определяется из выражения $\Delta G_{\text{PuCl}_3(\text{распл})}^* - 3F \cdot E_{\text{PuCl}_3(\text{распл})}^* = -268\,000 + 80,2T \text{ кал/моль}$. Изменение энтальпии и энтропии при смешении чистого жидкого трихлорида плутония с расплавом CsCl оценивается величинами $-55,8 \text{ ккал/моль}$ и $-46,0 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}$ соответственно.

(№ 468/5794. Статья поступила в Редакцию 2/III 1970 г., аннотация — 30/X 1970 г. Полный текст 0,3 а. л., 1 рис., 13 библиографических ссылок.)

Электропроводность ионитовых мембран в растворах солей уранила

Б. Н. ЛАСКОРИН, Н. М. СМЕРНОВА, Ю. С. МИШУКОВА

УДК 661.183.123

Исследована электропроводность катионитовых мембран МКК и МКЛ (из смолы КУ-2) и анионитовых МАК и МАЛ (из смолы ЭДЭ-10П) в соляно-, серно- и азотнокислых растворах уранила. Указанные растворы содержат двухзарядные катионы UO₂²⁺ и более сложные ионы, образующиеся в результате комплексобразования. Определение электропроводности проводилось при 20° С путем измерения сопротивления образцов мембран, приведенных в равновесие с урановыми растворами.

Установлено, что в азотно- и солянокислых растворах электропроводность анионитовых мембран выше, чем катионитовых. В сернокислых растворах анионитовые мембраны имеют более низкую электропроводность, чем катионитовые. Это связано с наличием в сернокислых средах наряду с катионными формами урана, многозарядных анионных комплексов: [UO₂SO₄], [UO₂(SO₄)₂]²⁻, [UO₂(SO₄)₃]⁴⁻, а при pH > 2,5 — [U₂O₅(SO₄)₃]⁴⁻ *. Последние прочно сорбиру-

ются анионитовыми мембранами, вследствие чего подвижность их в мембране крайне мала (электропроводность имеет порядок 10⁻⁵ ом⁻¹·см⁻¹).

Электропроводность катионитовых мембран в исследованных кислотах снижается с разведением раствора, так как при этом усиливается гидролиз ионов уранила (pH возрастает).

При возрастании кислотности происходит значительное увеличение электропроводности мембран. Например, в растворах уранилхлорида с концентрацией урана 11,2 г/л и различной свободной кислотностью: 0,05, 0,14, 0,41н. — электропроводность катионитовых и анионитовых мембран возрастает пропорционально кислотности раствора.

(№ 469/5673. Статья поступила в Редакцию 12/XII 1969 г., аннотация — 21/X 1970 г. В окончательной редакции 21/X 1970 г. Полный текст 0,35 а. л., 4 рис., 9 библиографических ссылок.)

* Комплексные соединения урана. М., «Наука», 1964.