

33 коп.

Индекс 3622



НИИАР-5(788)

Научно-исследовательский институт
атомных реакторов им. В.И.Ленина

Ю.П.Савочкин

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛУТОНИЯ
С КИСЛОРОДОМ В ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ**

Препринт



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛУТОНИЯ С КИСЛОРОДОМ В ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ
Препринт. НИИАР-5(788), 1990, 1-36

Москва-ЦНИИатоминформ-1990

Савочкин Ю.П. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛУТОНИЯ С КИСЛОРОДОМ
 В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ: Препринт. НИИАР-5(788).— М.:
 ЦНИИАтоминформ, 1990.— 36 с.

На основе экспериментальных данных, полученных методом спектрофотометрии расплавов и гетерогенного равновесия, определены константы равновесия реакций всех валентных форм плутония, образующихся при взаимодействии трехвалентного плутония с хлоркислородной газовой фазой в расплавах $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. Показано, что при температуре выше 973 К в равновесии с диоксидом плутония, наряду с известными оксоформами плутония PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , существует форма с более низкой степенью окисления, предположительно PuO^{2+} . Определены граничные условия перехода плутония из расплава в осадок в виде диоксида. Показано, что с помощью кислородселективного электрода с мембраной из стабилизированного диоксида циркония можно контролировать в расплаве степень конверсии форм плутония, не содержащих кислород, в оксоформы. Построены диаграммы "окислительный потенциал - кислородный потенциал" для плутония в изученных растворителях.

Рис. II, табл. 7, список лит. - 25 назв.

Научный редактор - канд. техн. наук П.Т.Породнов

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике (ЦНИИАтоминформ), 1990

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства плутония в расплавленных хлоридах щелочных металлов изучены недостаточно, несмотря на то, что эти среды уже давно используются в качестве растворителей для получения электролизом чистых веществ на основе самых различных металлов или их оксидов.

Известно, что плутоний в степенях окисления более трех в хлоридных расплавах крайне неустойчив и существует лишь при действии сильных окислителей, таких как газообразные хлор и кислород [1,2]. Традиционные методы изучения термодинамических свойств расплавленных солевых смесей - тензо- и калориметрия, метод э.д.с. и другие - в данном случае непригодны. Этим обстоятельством можно объяснить незначительное число работ, в которых получены надежные данные о константах равновесия окислительно-восстановительных реакций с участием четырех-, пяти- и шестивалентного плутония в этих средах. Сведения об этом приведены в основном в работах бельгийских исследователей, в которых спектрофотометрическим методом было изучено равновесное содержание наблюдаемых продуктов окисления трехвалентного плутония хлором и кислородом и определены константы равновесия некоторых реакций в расплавах на основе хлористого лития [3-8]. Однако сведения эти не полные и диаграммы состояния плутония приближенные [9].

В настоящей работе приведены результаты изучения взаимодействия плутония с кислородом в расплавленных смесях хлоридов натрия и цезия, натрия и калия, лития и калия, которые нашли широкое применение в практике. Кроме спектрофотометрического метода, который, несмотря на удовлетвори-

тельную точность и информативность, имеет свои ограничения, для исследований применяли метод гетерогенного равновесия.

Ранее в изучаемых растворителях была определена константа равновесия реакции окисления Pu (III) до Pu (IV) газообразным хлором [10,11].

1. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве растворителей использовали эвтектические смеси хлоридов натрия и цезия с содержанием* 34-66 %, лития и калия 59-41 % и эквимольную смесь хлоридов натрия и калия. Расплавы, в которых растворяли трихлорид плутония, барботировали смесями хлора и кислорода. Регистрировали спектры поглощения расплавов в ближней инфракрасной области. В качестве аналитической для измерения оптической плотности была выбрана узкая полоса поглощения Pu (VI) в максимуме при волновом числе $\nu \approx 7000 \text{ см}^{-1}$ [2]. При исследовании оксоформ плутония, образующихся при окислении трехвалентного плутония хлоркислородными смесями, методом гетерогенного равновесия определяли содержание плутония в расплаве, находящемся в равновесии с осадком диоксида плутония и газовой фазой. Состав осадка был установлен рентгенографически. Более подробно эти методы описаны в работах [10,12]. Степень конверсии форм плутония, не содержащих кислород, в оксоформы контролировали измерением содержания оксидионов O^{2-} в расплаве с помощью кислородселективного потенциометрического датчика (кислородного электрода) с мембраной из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Устройство и принцип действия такого датчика описаны в работе [13]. Потенциал кислородного электрода измеряли относительно хлорного электрода сравнения. Содержание плутония в расплаве определяли анализом

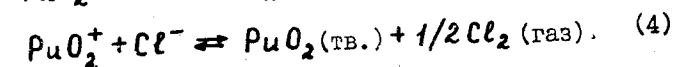
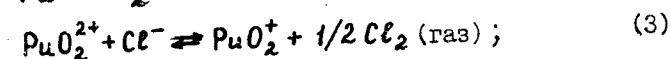
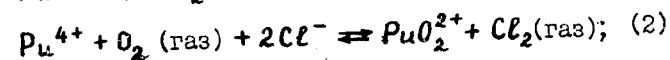
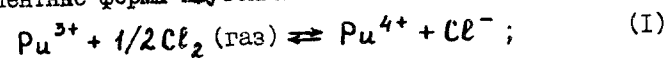
* Здесь и далее имеется в виду молярное содержание компонента.

проб, отбираемых из расплава в ходе эксперимента, методами радиометрии и кулонометрии с контролируемым потенциалом.

2. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ Pu (V) и Pu (VI)

Спектрофотометрическими исследованиями [1,2] показано, что Pu (III) в хлоридных расплавах можно окислить хлором только до Pu (IV). Более высокие степени окисления плутония (Pu (V) и Pu (VI)) наблюдаются в этих средах в составе оксоионов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} при барботаже расплава смесью хлора и кислорода [2].

Основываясь на спектрофотометрических данных, процесс окисления Pu^{3+} хлоркислородной газовой смесью можно описать следующими брутто-реакциями, охватывающими все наблюдаемые валентные формы плутония:



Даже при небольшом содержании кислорода в газовой фазе практически можно достичь такого состояния, что полосы поглощения Pu (III) и Pu (IV) полностью исчезнут на спектре и появятся полосы поглощения Pu (V) и Pu (VI). Можно считать, что в этом состоянии плутоний в расплаве находится преимущественно в виде оксоионов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , между которыми существует равновесие в соответствии с реакцией (3). Когда содержание оксоионов плутония превышает предел устойчивости, например при понижении парциального давления хлора, или начальное содержание трехвалентного плутония выбрано слишком высоким, то часть плутония из расплава переходит в осадок в виде диоксида в соответствии с ре-

акцией (4) и общее содержание плутония уменьшается. При выпадении осадка в оптической кювете проводить спектрофотометрические измерения практически невозможно вследствие того, что пропускание мутного расплава близко к нулю, а на окошках кюветы оседает слой диоксида плутония. По этой причине спектрофотометрические измерения в расплавленных смесях $\text{NaCl}-\text{KCl}$ и $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, где устойчивость оксоионов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} низка и выпадение осадка наблюдается даже при содержании хлора в хлоркислородной газовой смеси, близком к 100 %, связаны с большими погрешностями и не представляют практического интереса. Поэтому реакцию (3) изучали только в эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия. Измерения проводили в "ненасыщенном" расплаве, т.е. при таких парциальных давлениях хлора и содержании плутония, когда диоксид плутония еще не выделяется, а общая концентрация плутония при изменении парциального давления хлора остается постоянной:

$$C_{\text{Pu}} = C_{\text{Pu}}(\text{V}) + C_{\text{Pu}}(\text{VI}). \quad (5)$$

Соотношение концентраций $\text{Pu}(\text{V})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ определяется условной константой равновесия реакции (3):

$$K_3 = \frac{C_{\text{Pu}}(\text{V})}{C_{\text{Pu}}(\text{VI})} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}, \quad (6)$$

где $p_{\text{Cl}_2}^{1/2}$ - парциальное давление хлора.

Закон изменения оптической плотности полосы поглощения $\text{Pu}(\text{VI})$ в зависимости от парциального давления хлора с учетом выражений (5) и (6) можно записать в виде

$$\frac{D_{\text{Pu}}^{\nu}(\text{VI})}{l} = \frac{C_{\text{Pu}} \epsilon_{\text{Pu}}^{\nu}(\text{VI})}{1 + K_3 p_{\text{Cl}_2}^{-1/2}},$$

где $D_{\text{Pu}}^{\nu}(\text{VI})$ - оптическая плотность полосы поглощения $\text{Pu}(\text{VI})$ при волновом числе ν ; отн.ед;

$\epsilon_{\text{Pu}}^{\nu}(\text{VI})$ - коэффициент экстинкции $\text{Pu}(\text{VI})$, л/(моль·см)
 l - толщина поглощающего слоя, см.

Зависимость оптической плотности от парциального давления хлора показана на рис.1. Значения константы равновесия реакции (3) и коэффициента экстинкции $\text{Pu}(\text{VI})$, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл.1. Температурная зависимость K_3 в расплаве $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ описывается уравнением

$$\lg K_3 = 5,03 - \frac{2690}{T} \pm 0,07.$$

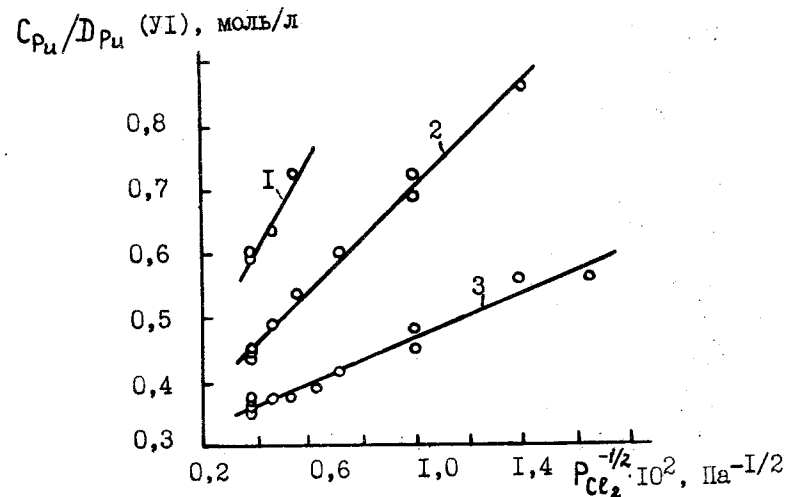


Рис.1. Экспериментальная зависимость отношения концентрации плутония к оптической плотности $\text{Pu}(\text{VI})$ ($\nu = 7000 \text{ см}^{-1}$) от парциального давления хлора при температуре, °C: 750 (1); 650 (2); 550 (3)

Таблица I

Значения константы равновесия реакции (3) и коэффициента экстинкции $Pu(VI)$ при $\nu = 7000 \text{ см}^{-1}$, рассчитанные из спектрометрических данных

T, K	$K_3 \times 10^2, \text{Па}^{1/2}$	$\epsilon Pu(VI), \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$
823	$0,57 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,1$
923	$1,37 \pm 0,09$	$3,3 \pm 0,2$
1023	$2,5 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$

3. РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Если при окислении хлоркислородной смесью из расплава выделяется твердая фаза диоксида плутония, то равновесие в изучаемой системе описывается суммой независимых реакций (1) – (4). Равновесное суммарное содержание всех валентных форм плутония в расплаве, которое можно рассматривать как растворимость диоксида плутония при данных условиях, однозначно определяется составом газовой фазы:

$$[Pu] = \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{K_4} \left(1 + \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{K_3} \right) + \frac{P_{Cl_2}}{K_2 K_3 K_4} \left(1 + \frac{1}{K_1 P_{Cl_2}^{1/2}} \right) \frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}},$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода;

$[Pu]$ – содержание плутония;

K_1, K_4 – условные константы равновесия реакций (1)–(4) соответственно.

Первое слагаемое в правой части этого равенства представляет собой сумму содержаний PuO_2^+ и PuO_2^{2+} и определяется только парциальным давлением хлора, второе – сумму содержаний Pu^{3+} и Pu^{4+} и зависит, кроме того, от отношения парциальных давлений хлора и кислорода. Сумму содержаний

Pu^{3+} и Pu^{4+} в равновесии с диоксидом плутония можно считать из надежных термодинамических данных по свободным энергиям образования диоксида плутония, а также трех- и четырехвалентного плутония в расплавах хлоридов щелочных металлов [11, 14, 15].

В табл. 2–4 приведены экспериментальные данные по гетерогенному равновесию диоксида плутония с газовой фазой и расплавами $3LiCl-2KCl, NaCl-KCl$ и $NaCl-2CsCl$. Наименьшей растворимостью диоксид плутония обладает в расплаве $3LiCl-2KCl$, а наибольшей – в расплаве $NaCl-2CsCl$. Растворимость повышается с увеличением парциального давления хлора и уменьшением содержания кислорода в газовой смеси. Расчетное равновесное содержание Pu^{3+} и Pu^{4+} при этих условиях пренебрежимо мало и не может повлиять на растворимость диоксида плутония при изменении парциальных давлений хлора и кислорода. Растворимость диоксида плутония зависит также от температуры (рис. 2). В расплавах $NaCl-KCl$ и $3LiCl-2KCl$ она возрастает с повышением температуры, а в расплаве $NaCl-2CsCl$ сначала уменьшается, а затем, начиная примерно с температуры 973 К, также несколько возрастает. Это не согласуется с представлениями о термической устойчивости плутонийных соединений, у которых склонность к восстановительному разложению сильно возрастает при повышении температуры [16]. На рис. 3 приведена температурная зависимость константы равновесия реакции (4) в расплаве $NaCl-2CsCl$, рассчитанной из экспериментальных данных по гетерогенному равновесию в предположении, что в условиях эксперимента практически весь плутоний должен находиться в форме PuO_2^+ и PuO_2^{2+} . Зависимость логарифма K_4 от обратной температуры отличается от прямолинейной зависимости и проходит через максимум при температуре 943 К. Очевидно, при температуре выше 943 К экспериментальные значения K_4 начинают все более отклоняться от истинных.

Вероятнее всего, повышение растворимости диоксида плутония в хлоридных расплавах при увеличении температуры связано с появлением при $T > 900 \text{ К}$ оксоформы плутония в бо-

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные по растворимости диоксида плутония в расплаве $ZrCl_2 - 2KCl$

Т. К	$P_{Cl_2}^x$ x 10^{-5} , Па	$P_{O_2}^x$ x 10^{-5} , Па	$[Pu]^* \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[Pu^{3+}] + [Pu^{4+}] \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[PuO_2] + [PuO_2^*] \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[PuO_2^*] \times$ x 10^2 , отн. ед.
873	0,811	0,020	$0,026 \pm 0,004$	0,0008	0,028	-
973	0,811	0,020	$0,028 \pm 0,004$	0,0009	0,024	-
		0,051	$0,026 \pm 0,004$	0,0004	0,024	-
		0,203	$0,024 \pm 0,004$	0,00009	0,24	-
1053	0,811	0,020	$0,052 \pm 0,008$	0,0010	0,022	0,029
		0,051	$0,047 \pm 0,004$	0,0004	0,022	0,024
		0,081	$0,040 \pm 0,004$	0,0003	0,022	0,018
		0,203	$0,033 \pm 0,004$	0,0001	0,022	0,011

* Значения определены радиометрическим анализом.

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные данные по растворимости диоксида плутония в расплаве $NaCl - KCl$

Т. К	$P_{Cl_2}^x$ x 10^{-5} , Па	$P_{O_2}^x$ x 10^{-5} , Па	$[Pu] \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[Pu^{3+}] + [Pu^{4+}] \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[PuO_2] + [PuO_2^*] \times$ x 10^2 , отн. ед.	$[PuO_2^*] \times$ x 10^2 , отн. ед.
973	0,844	0,0211	$0,310 \pm 0,006$	0,0099	0,123	0,177
		0,0422	$0,230 \pm 0,003$	0,0050	0,123	0,102
		0,0844	$0,174 \pm 0,003$	0,0025	0,123	0,048
		0,1688	$0,148 \pm 0,003$	0,0012	0,123	0,023
		0,0106	$0,250 \pm 0,005$	0,0066	0,078	0,165
		0,0211	$0,202 \pm 0,005$	0,0033	0,078	0,121
1043	0,844	0,0422	-	0,0016	0,078	-
		0,0844	$0,118 \pm 0,005$	0,00083	0,078	0,039
		0,0591	$0,07 \pm 0,01^*$	0,00012	0,078	-
1043	0,844	0,0211	$0,513 \pm 0,012$	0,0099	0,097	0,407
		0,0422	$0,330 \pm 0,003$	0,0049	0,097	0,228
		0,0844	$0,225 \pm 0,005$	0,0025	0,097	0,126
		0,1688	$0,191 \pm 0,005$	0,0012	0,097	0,093

Т, К	$P_{Ce_2} \times 10^{-5}, \text{Па}$	$P_{O_2} \times 10^{-5}, \text{Па}$	$[Pu] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[Pu^{3+}] + [Pu^{4+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[PuO_2] + [PuO_2^{2+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[PuO_2^{2+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$
I043	0,422	0,0106	$0,345 \pm 0,009$	0,0067	0,063	0,257
		0,0211	$0,230 \pm 0,005$	0,0034	0,063	0,164
		0,0422	$0,182 \pm 0,003$	0,0017	0,063	0,121
		0,0844	$0,146 \pm 0,005$	0,00084	0,063	0,082
		0,591	$0,09 \pm 0,01^*$	0,00012	0,063	0,027
III3	0,844	0,0211	$0,717 \pm 0,016$	0,0102	0,079	0,628
		0,0422	$0,489 \pm 0,005$	0,0051	0,079	0,405
		0,0844	$0,353 \pm 0,005$	0,0025	0,079	0,272
		0,1688	$0,245 \pm 0,003$	0,0013	0,079	0,165
		0,0106	$0,483 \pm 0,012$	0,0070	0,051	0,425
	0,422	0,0211	$0,345 \pm 0,005$	0,0035	0,051	0,291
		0,0422	$0,239 \pm 0,009$	0,0018	0,051	0,186
		0,0844	$0,182 \pm 0,005$	0,00087	0,051	0,130
		0,591	$0,09 \pm 0,01^*$	0,00012	0,051	0,039

* Значения определены радиометрическим анализом, остальные - методом кулонометрии с контролируемым потенциалом.

Экспериментальные и расчетные данные по растворимости диоксида плутония в расплаве $NaCl - 2CsCl$

Т, К	$P_{Ce_2} \times 10^{-5}, \text{Па}$	$P_{O_2} \times 10^{-5}, \text{Па}$	$[Pu] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[Pu^{3+}] + [Pu^{4+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[PuO_2] + [PuO_2^{2+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$	$[PuO_2^{2+}] \times 10^{-2}, \text{отн.ед.}$
823	0,304	0,709	$1,18 \pm 0,06$	0,0022	1,20	-
	0,152	0,355	$0,63 \pm 0,03$	0,0011	0,67	-
853	0,304	0,0507	$0,81 \pm 0,04$	0,017	0,77	-
		0,101	$0,80 \pm 0,04$	0,0087	0,77	-
923	0,304	0,709	$0,78 \pm 0,04$	0,0013	0,77	-
		0,0253	$0,49 \pm 0,02$	0,0103	0,45	-
963	0,304	0,0507	$0,50 \pm 0,03$	0,0051	0,45	-
		0,355	$0,47 \pm 0,02$	0,0007	0,45	-
		0,709	$0,44 \pm 0,02$	0,0006	0,44	-
		0,0507	$0,60 \pm 0,03$	0,0057	0,33	0,26
		0,101	$0,52 \pm 0,02$	0,0029	0,33	0,19
		0,304	$0,42 \pm 0,02$	0,0010	0,33	0,09
		0,709	$0,38 \pm 0,02$	0,0004	0,33	0,05

Т, К	$P_{Cl_2} \times 10^{-5}$, Па	$P_{O_2} \times 10^{-5}$, Па	$[Pu] \times 10^2$, отн. ед.	$[Pu^{3+}] + [Pu^{4+}] \times 10^2$, отн. ед.	$[PuO_2] + [PuO_2^*] \times 10^2$, отн. ед.	$[PuO^{2+}] \times 10^2$, отн. ед.
963	0,152	0,0253	$0,39 \pm 0,02$	0,0036	0,20	0,19
			$0,29 \pm 0,02$	0,0018	0,20	0,09
			$0,27 \pm 0,02$	0,0006	0,20	0,07
			$0,24 \pm 0,01$	0,0003	0,20	0,04
			$0,58 \pm 0,03$	0,0032	0,20	0,38
1043	0,304	0,101	$0,48 \pm 0,02$	0,0016	0,20	0,28
			$0,38 \pm 0,02$	0,0002	0,20	0,17
			$0,39 \pm 0,02$	0,0021	0,15	0,24
			$0,30 \pm 0,02$	0,0010	0,15	0,15
			$0,23 \pm 0,01$	0,0002	0,15	0,08

* Значения определены радиометрическим анализом.

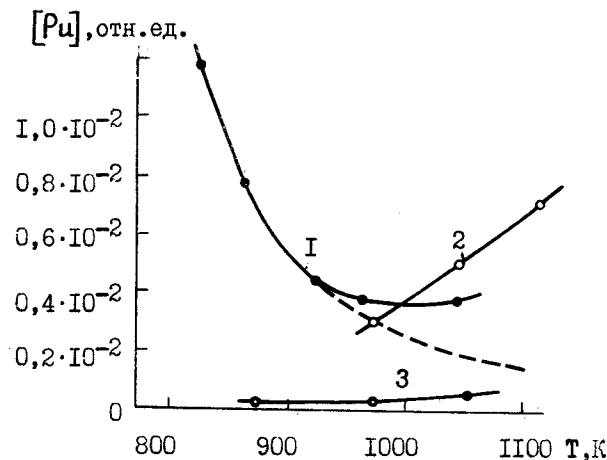


Рис.2. Зависимость растворимости PuO_2 от температуры в расплавах: 1 - $NaCl - 2CsCl$ ($P_{Cl_2} = 0,304 \cdot 10^5$ Па; $P_{O_2} = 0,709 \cdot 10^5$ Па); 2 - $NaCl - KCl$ ($P_{Cl_2} = 0,844 \cdot 10^5$ Па; $P_{O_2} = 0,021 \cdot 10^5$ Па); 3 - $3LiCl - 2KCl$ ($P_{Cl_2} = 0,811 \cdot 10^5$ Па; $P_{O_2} = 0,020 \cdot 10^5$ Па)

лее низкой степени окисления, чем $Pu(VI)$ и $Pu(V)$. Такой формой может быть PuO^{2+} , образующийся в результате реакции



С этой формой, очевидно, также связана зависимость растворимости диоксида плутония от содержания кислорода в газовой фазе. Аналогичные оксихлоридные соединения урана и нептуния $UOCl_2$ и $NpOCl_2$ получены в чистом виде [17]. Температурную зависимость логарифма K_4 в расплаве $NaCl - 2CsCl$ правильно изобразить прямой, касательной к экспериментальной кривой (см. рис.3), проведя ее из области $T \leq 800$ К. Уравнение этой касательной близко к следующему:

$$\lg K_4^* = 6,56 - \frac{1480}{T}, \quad (7)$$

где K_4^* - истинная константа равновесия.

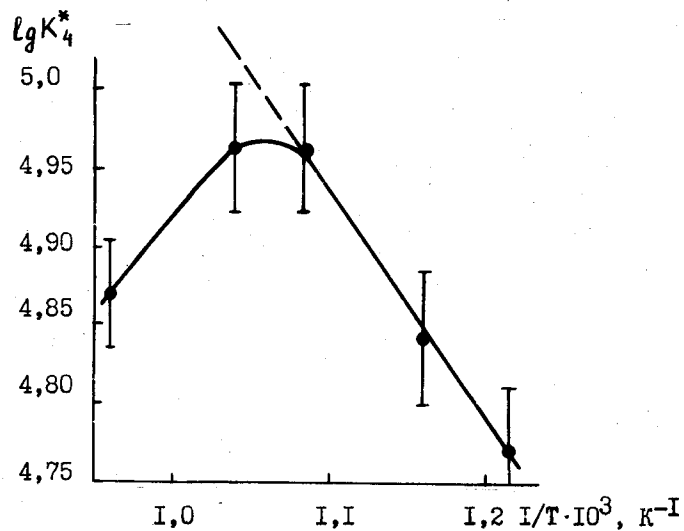


Рис.3. Зависимость константы равновесия реакции (4) от температуры в расплаве $NaCl - 2CsCl$

На рис.2 (пунктиром) показана исправленная с учетом уравнения (7) политерма суммы равновесных содержаний PuO_2^+ и PuO_2^{2+} . Ниже 920 К отклонения от кривой растворимости незначительны, но при дальнейшем повышении температуры они быстро возрастают.

Содержание PuO_2^+ и PuO_2^{2+} в расплавах $NaCl - KCl$ и $3LiCl - 2KCl$ из экспериментальных данных по гетерогенному равновесию определить невозможно. Однако можно с достаточно хорошим приближением найти константы равновесия реакций (3) и (4) в этих расплавах, воспользовавшись тем фактом, что радиусы ионов PuO_2^+ и UO_2^+ , соответственно PuO_2^{2+} и UO_2^{2+} , близки [17,18]. В работе [19] найдена эмпирическая зависимость свободных энергий образования UO_2^+ и UO_2^{2+} в расплавах хлоридов щелочных металлов от обратного радиуса катиона растворителя, которая близка к прямолинейной:

$$\Delta C^* UO_2^{2+} (UO_2^+) = a + b \frac{1}{R_{Me^+}^*}$$

где $R_{Me^+}^*$ - эффективный радиус катиона расплава-растворителя.

a, b - коэффициенты.

Согласно теории комплексообразования в расплавах галогенидов щелочных металлов и на основании многочисленных экспериментальных данных работы [20] можно утверждать, что характер такой зависимости для оксоионов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} должен сохраниться, т.е. коэффициенты при $1/R_{Me^+}^*$, которые зависят от взаимодействия комплексообразующего иона с анионами растворителя, должны быть близки для PuO_2^+ и UO_2^+ , соответственно для PuO_2^{2+} и UO_2^{2+} , поскольку структуры их комплексов идентичны и энергии связей с анионами растворителя близки. Отличаться будут свободные члены a этих уравнений, которые зависят от прочности связи $An-O$. Построив такие зависимости для PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , можно найти значения K_3 и K_4 в расплавах $NaCl - KCl$ и $3LiCl - 2KCl$ линейной экстраполяцией от известных значений в расплаве $NaCl - 2CsCl$ (рис.4). Определенные с помощью констант K_3 и K_4 равновесные содержания PuO_2^+ и PuO_2^{2+} приведены в табл.2-4. До температуры 950 К в условиях эксперимента равновесное содержание плутония во всех растворителях практически равно $[PuO_2^+] + [PuO_2^{2+}]$, что говорит о правомерности предложенной экстраполяционной модели. При температурах выше 950 К появляется разница между этими значениями. Очевидно, заметный вклад в общее содержание плутония начинает вносить форма PuO_2^{2+} . Этот вклад увеличивается при повышении температуры и снижении содержания кислорода в газовой фазе. В этом случае выражение для общего равновесного содержания плутония имеет вид

$$[Pu] = \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{K_4} \left(1 + \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{K_3}\right) + \frac{P_{Cl_2}}{K_2 K_3 K_4} \left(1 + \frac{1}{K_1 P_{Cl_2}^{1/2}}\right) \frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}} + K_3 P_{Cl_2}^{1/2} \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{P_{O_2}}$$

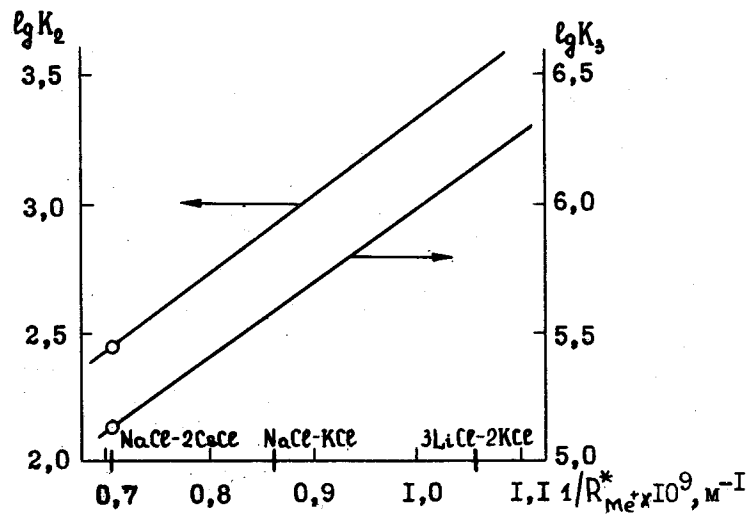
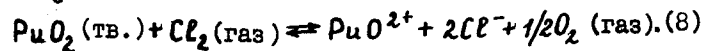


Рис.4. Зависимость констант равновесия реакций (2), (3) от радиуса катиона соли-растворителя

Здесь K_5 - условная константа равновесия реакции



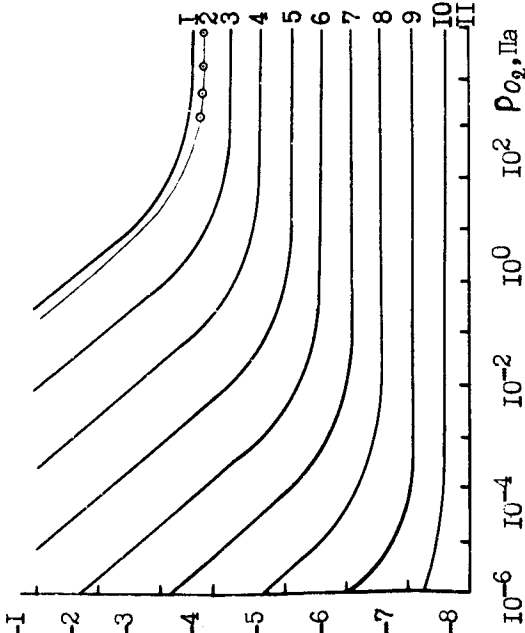
В табл.5 приведены экспериментальные и расчетные значения констант равновесия реакций плутония в исследуемых расплавах. На рис.5-7 показаны построенные с использованием перечисленных констант кривые растворимости диоксида плутония в исследуемых расплавах при различных условиях, а также ее экспериментальные значения. Совпадение расчетных и экспериментальных результатов хорошее.

Таблица 5

Константы равновесия реакций (1)-(4), (8)

Расплав-растворитель	T, K	$K_1 \times 10^2, Па^{-1/2}$	$K_2 \times 10^{-3}, \text{отн. ед.}$	$K_3 \times 10^{-3} Па^{1/2}$	$K_4 \times 10^{-5} Па^{1/2}$	$K_5 \times 10^6 Па^{-1/2}$
NaCl - 2CsCl	863	0,71	0,34	0,081	0,70	-
	963	0,27	0,52	0,172	1,05	5
	1043	0,16	0,69	0,282	1,38	10
NaCl - KCl	973	0,083	0,78	0,66	3,39	1,2
	1043	0,053	0,74	0,86	4,02	2,0
	1113	0,036	0,68	1,10	4,67	3,2
3LiCl - 2KCl	873	0,144	0,55	2,34	0,115	-
	973	0,078	0,55	2,88	0,129	-
	1053	0,052	0,55	3,22	0,142	0,2

[Pu], отн.ед.

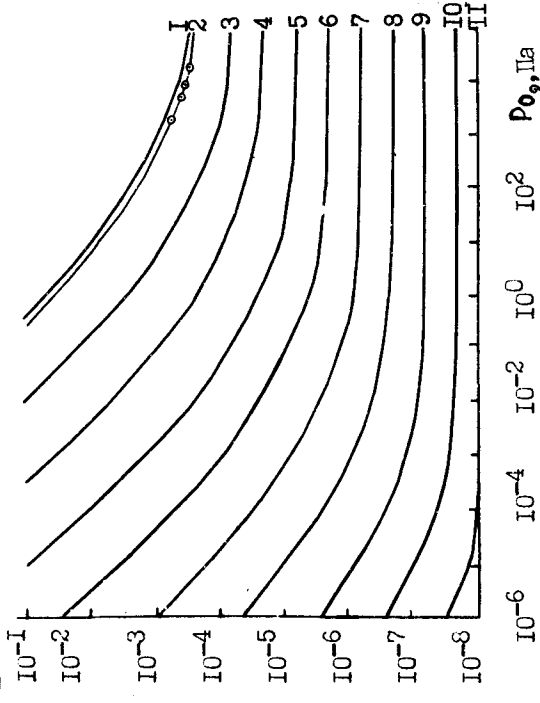


а

Рис.5. Зависимость растворимости диоксида плутония в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ от парциального давления хлора и кислорода: а, б - при температуре 973 и 1043 К; P_{Cl_2} , Па: I - $1,0133 \cdot 10^5$; 2 - $0,8106 \cdot 10^5$; 3 - $1,0133 \cdot 10^4$; 4 - $1,0133 \cdot 10^3$; 5 - $1,0133 \cdot 10^2$; 6 - $1,0133 \cdot 10^1$; 7 - $1,0133 \cdot 10^0$; 8 - $1,0133 \cdot 10^{-1}$; 9 - $1,0133 \cdot 10^{-2}$; 10 - $1,0133 \cdot 10^{-3}$; 11 - $1,0133 \cdot 10^{-4}$

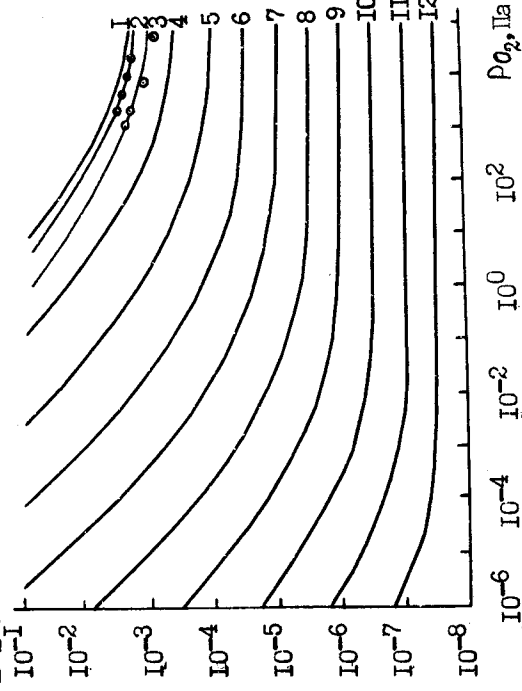
б

[Pu], отн.ед.



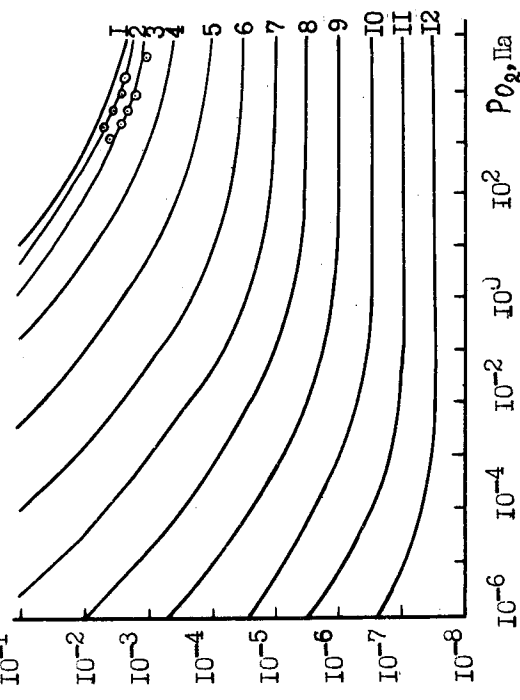
а

[Pu], отн.ед.



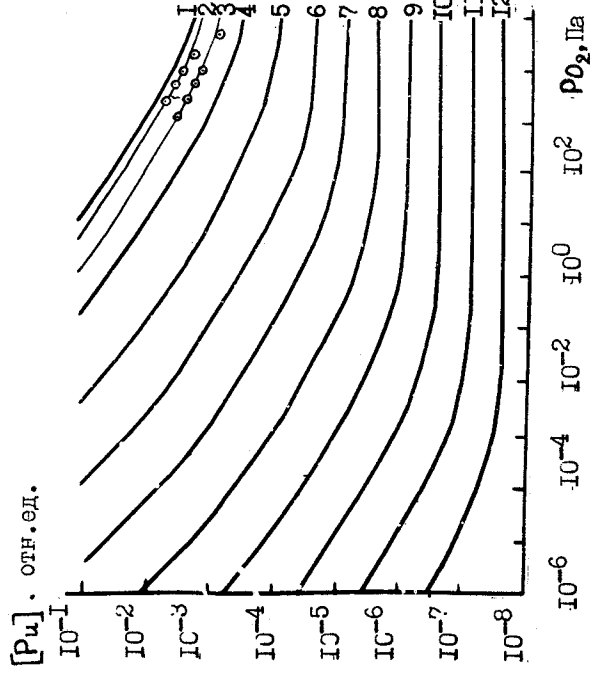
а

[Pu], отн.ед.



б

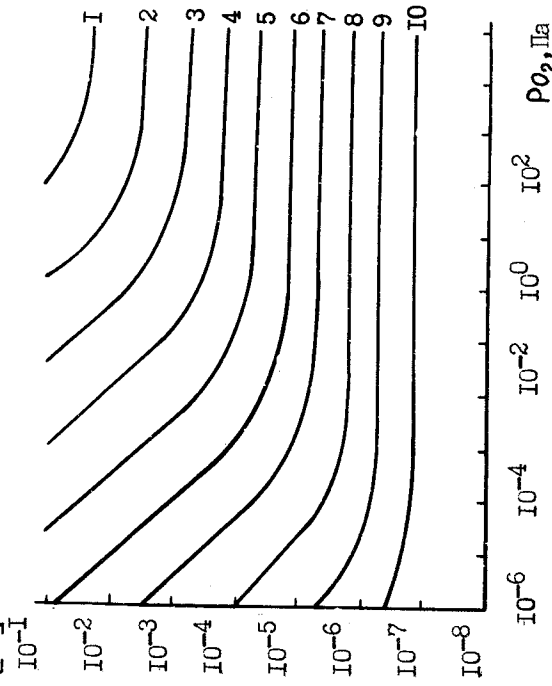
Рис.6. Зависимость растворимости диоксида плутония в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ от парциального давления хлора и кислорода: а, б, в - при температуре 973; 1043 и 1113 К соответственно; P_{Cl_2} , Па: I - $1,0133 \cdot 10^5$; 2 - $0,8106 \cdot 10^5$ (а, б) и $0,844 \cdot 10^5$ (в); 3 - $0,422 \cdot 10^5$; 4 - $1,0133 \cdot 10^4$; 5 - $1,0133 \cdot 10^3$; 6 - $1,0133 \cdot 10^2$; 7 - $1,0133 \cdot 10^1$; 8 - $1,0133 \cdot 10^0$; 9 - $1,0133 \cdot 10^{-1}$; 10 - $1,0133 \cdot 10^{-2}$; 11 - $1,0133 \cdot 10^{-3}$; 12 - $1,0133 \cdot 10^{-4}$



в

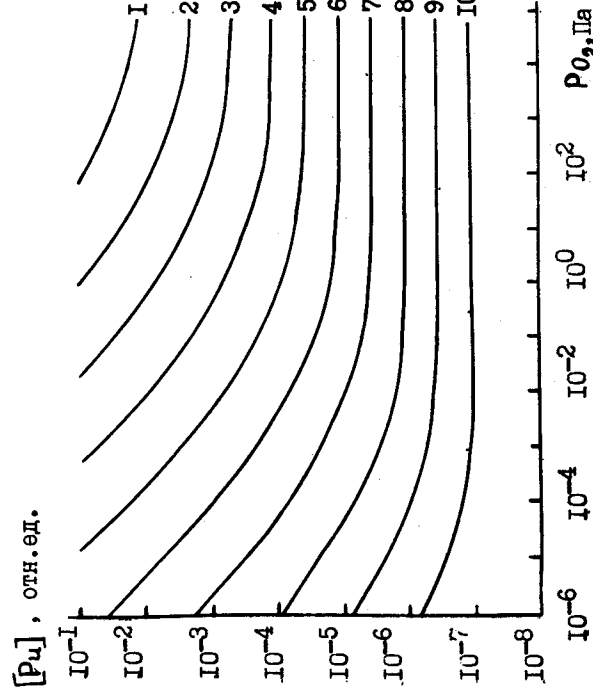
Рис. 6. Окончание

$[Pu]$, отн. ед.



а

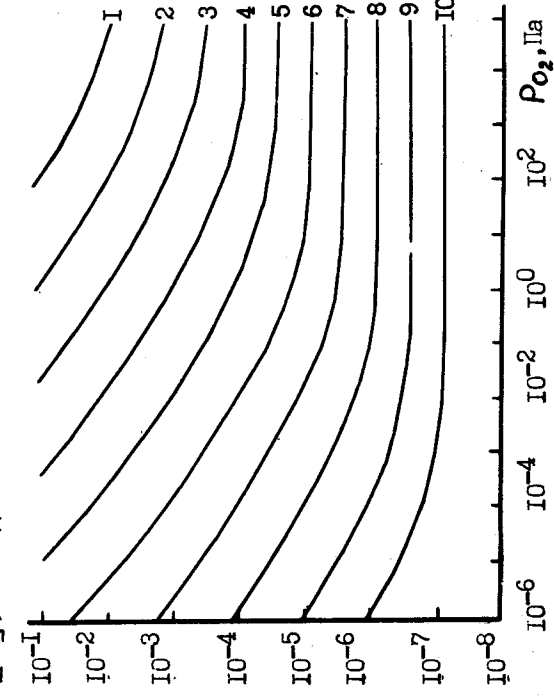
Рис. 7. Зависимость растворимости диоксида плутония в расплаве $NaCl - 2CsCl$ от парциального давления хлора и кислорода: а, б, в - при температуре 863; 963 и 1043 К соответственно: P_{Cl_2} , Па: 1 - $1,0133 \cdot 10^5$; 2 - $1,0133 \cdot 10^4$; 3 - $1,0133 \cdot 10^3$; 4 - $1,0133 \cdot 10^2$; 5 - $1,0133 \cdot 10^1$; 6 - $1,0133 \cdot 10^0$; 7 - $1,0133 \cdot 10^{-1}$; 8 - $1,0133 \cdot 10^{-2}$; 9 - $1,0133 \cdot 10^{-3}$; 10 - $1,0133 \cdot 10^{-4}$



с

Рис. 7. Окончание

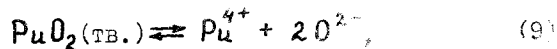
$[Pu]$, отн. ед.



в

5. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ

Произведение растворимости (ПР) оксида является важной характеристикой, с помощью которой можно оценивать его коррозионную стойкость в расплавленной соли или способность к растворению в тех или в иных условиях. Растворение диоксида плутония в хлоридном расплаве можно описать следующей реакцией:



константа равновесия которой и есть произведение растворимости:

$$\text{ПР}_{\text{PuO}_2} = [\text{Pu}^{4+}][\text{O}^{2-}]^2$$

При понижении содержания оксидионов O^{2-} до значений, меньших $\sqrt{\text{ПР}_{\text{PuO}_2}/[\text{Pu}^{4+}]}$, диоксид плутония начнет растворяться, а при повышении произойдет реакция, обратная реакции (9), и общее содержание плутония в расплаве будет уменьшаться.

Содержание оксидионов O^{2-} в расплаве можно измерить с помощью кислородселективного потенциометрического датчика (КСД) с мембраной из стабилизированного ZrO_2 или HfO_2 , являющегося твердым электролитом с анионной проводимостью. Потенциал такого датчика в расплаве описывается уравнением [13]

$$\varphi_{\text{КСД}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^* + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{O}^{2-}] - \varphi_{\text{эл.с.}} \quad (10)$$

где P_{O_2} - парциальное давление кислорода во внутреннем полуэлементе КСД;

$\varphi_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^*$ - условный стандартный потенциал КСД в данном растворителе;

$\varphi_{\text{эл.с.}}$ - потенциал электрода сравнения.

Из работы [21] можно определить значение условного стандартного потенциала в расплаве NaCl-KCl , В:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^* = -5,182 + 3,69 \cdot 10^{-3} T.$$

Если внутренний полуэлемент КСД выполнен воздухом ($P_{\text{O}_2} = 0,213 \cdot 10^5 \text{ Па}$), то при 973 К потенциал его относительно хлорного электрода сравнения определяется выражением

$$\varphi_{\text{КС}} = -1,622 - 0,0965 \lg [\text{O}^{2-}].$$

С помощью кислородселективного датчика контролировали содержание оксидионов O^{2-} при 973 К в расплаве NaCl-KCl , в котором был растворен трихлорид плутония, при титровании Pu^{3+} оксидом натрия или окислении его малыми примесями кислорода, содержащимися в газе, продуваемом через расплав. По условиям экспериментов можно было считать, что содержание плутония практически равно содержанию Pu^{3+} *. Содержание Pu^{4+} рассчитывали по значениям окислительного потенциала расплава $\varphi_{\text{окисл}}$, измеряемого с помощью индифферентного электрода из вольфрама или платины. В первом опыте в расплав порциями добавляли соль NaCl-KCl , содержащую оксид натрия, во втором - расплав барботировали в течение длительного времени баллонным гелием марки "ч" без дополнительной очистки. Рентгенографическим анализом было установлено, что в обоих случаях выделившийся осадок - чистый диоксид плутония. Результаты опытов приведены в табл.6 и 7. Мольное отношение добавленного в расплав Na_2O к выпавшему в осадок PuO_2 меньше стехиометрического (см. табл.6). Вероятно, оксид натрия содержал примеси пероксида Na_2O_2 , который окислял Pu^{3+} до Pu^{4+} .

Теоретическое значение произведения растворимости диоксида плутония в расплаве NaCl-KCl при температуре 973 К, рассчитанное из термодинамических данных [11, 14, 21], равно $0,067 \cdot 10^{-38}$. Совпадение теоретического и экспериментальных значений ПР_{PuO_2} удовлетворительное.

Таким образом, с помощью кислородселективного датчика можно контролировать взаимодействие плутония с кислородом в хлоридных расплавах. На рис.8 показано изменение по-

*Для более точного расчета следует учитывать долю PuO_2 в общем содержании плутония.

Таблица 6

Литрование Pu^{3+} оксидом натрия

$[Pu]$, отн. ед.	Мольное отношение Na_2O/PuO_2	$\psi_{окисл}$, В (W-электрод)	$\psi_{кс}$, В	$[Pu^{4+}]$, отн. ед.	$[O^{2-}]$, отн. ед.	PP PuO_2
$1,62 \cdot 10^{-3}$	-	-1,670	-0,252	$0,95 \cdot 10^{-12}$	$0,64 \cdot 10^{-14}$	Осадка нет
$1,31 \cdot 10^{-3}$	1,74	-1,431	-0,258	$0,13 \cdot 10^{-10}$	$0,74 \cdot 10^{-14}$	$0,072 \cdot 10^{-38}$
$0,47 \cdot 10^{-3}$	1,70	-1,402	-0,274	$0,07 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$0,078 \cdot 10^{-38}$

24

Таблица 7

Бароблаж расплава неочищенным гелием

$[Pu]$, отн. ед.	Время окисления, ч	$\psi_{окисл}$, В (P _у -электрод)	$\psi_{кс}$, В	$[Pu^{4+}]$, отн. ед.	$[O^{2-}]$, отн. ед.	PP PuO_2
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0	-0,653	-0,012	$0,38 \cdot 10^{-6}$	$0,21 \cdot 10^{-16}$	Осадка нет
$3,2 \cdot 10^{-3}$	9	-0,540	-0,022	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$0,26 \cdot 10^{-16}$	$0,094 \cdot 10^{-38}$
$1,29 \cdot 10^{-3}$	0	-1,210	-0,125	$0,18 \cdot 10^{-8}$	$0,31 \cdot 10^{-15}$	Осадка нет
$1,06 \cdot 10^{-3}$	12	-0,498	+0,012	$0,73 \cdot 10^{-5}$	$0,12 \cdot 10^{-16}$	$0,102 \cdot 10^{-38}$

25

тенциала КСД при осаждении диоксида плутония в расплаве хлоркислородной газовой смесью. Конечные значения потенциала и содержания плутония соответствуют равновесным при данном составе окислительной газовой смеси.

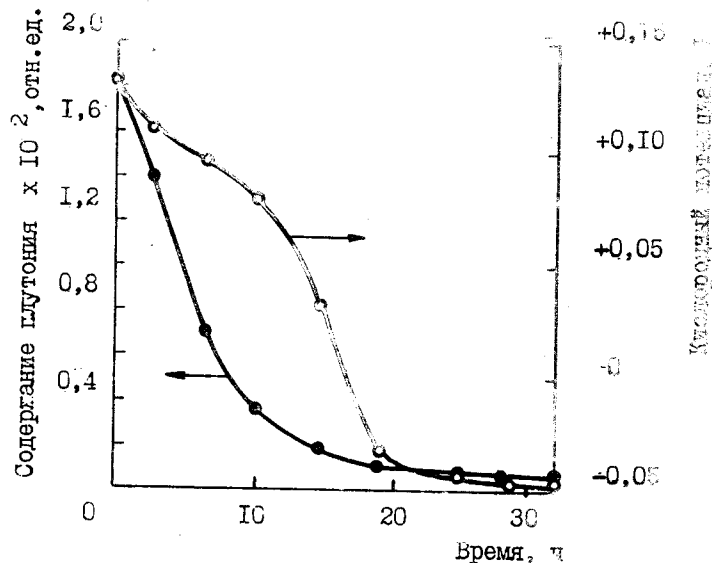
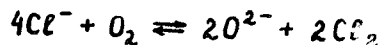


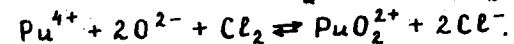
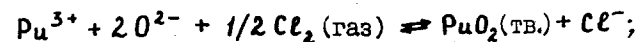
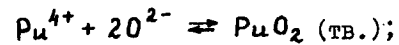
Рис.8. Контроль осаждения диоксида плутония в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ с помощью кислородселективного датчика: изменение $\psi_{\text{КС}}$ (○) и содержания плутония (●)

6. ДИАГРАММЫ "ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ - КИСЛОРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ" ДЛЯ ПЛУТОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Взаимодействие плутония с кислородом в хлоридных расплавах можно представить как результат последовательных реакций хлоркислородного обмена



и взаимодействия плутония с кислородными анионами:



Таким образом, содержание валентных форм плутония в расплаве можно определить, измеряя окислительный потенциал расплава

$$\psi_{\text{окисл}} = \psi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{Cl}_2}$$

и содержание оксидионов O^{2-} , например, с помощью кислород-селективного датчика.

Для наглядного представления термодинамической картины всего спектра валентных форм плутония в хлоридном расплаве и для выбора условий преимущественной стабилизации той или иной формы может служить диаграмма "окислительный потенциал - кислородный показатель $p\text{O}^{2-}$ ", предложенная Литтлвудом [22], аналогичная по форме диаграмме Пурбэ для водных растворов. Здесь кислородный показатель $p\text{O}^{2-} = -\lg [\text{O}^{2-}]$. Во многих случаях, когда неизвестна константа хлоркислородного обмена в данной соли-растворителе, содержание кислородных анионов в расплаве определить невозможно. Поэтому, на наш взгляд, удобнее использовать вместо кислородного показателя эквивалентную ему реально измеряемую величину - "кислородный" потенциал расплава или, точнее, потенциал кислородселективного электрода (см. уравнение (10)). Его значение определяется равновесными парциальными давлениями хлора и кислорода в газовой фазе над хлоридным расплавом независимо от его катионного состава:

$$\psi_{\text{КС}} = \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}{P_{\text{Cl}_2}} - \psi_{\text{эл.с.}}$$

где P_{O_2} и P_{Cl_2} - парциальное давление кислорода и хлора в газовой фазе над расплавом.

На рис.9-II приведены примеры диаграмм "окислительный потенциал - кислородный потенциал" для плутония в исследуемых расплавах:

$$[Pu^{3+}] = [Pu^{4+}] = [PuO^{2+}] = [PuO_2^+] = [PuO_2^{2+}] = 10^{-2}$$

Здесь потенциал кислородного электрода, внутренний потенциал которого заполнен воздухом, относительно хлорного электрода сравнения

$$\varphi_{Kc} = -2,189 \cdot 10^{-4} T - 0,992 \cdot 10^{-4} T \lg \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}}, \text{ В.}$$

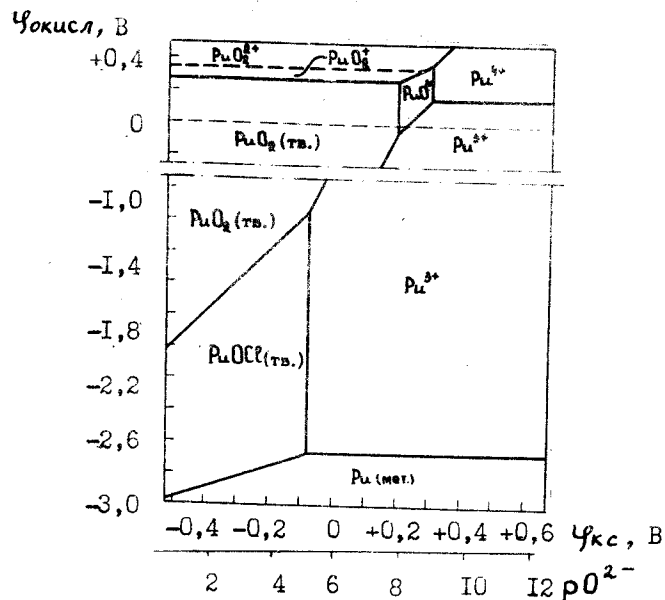


Рис.9. Диаграмма состояния плутония в расплаве $3LiCl - 2KCl$ при температуре 1053 К

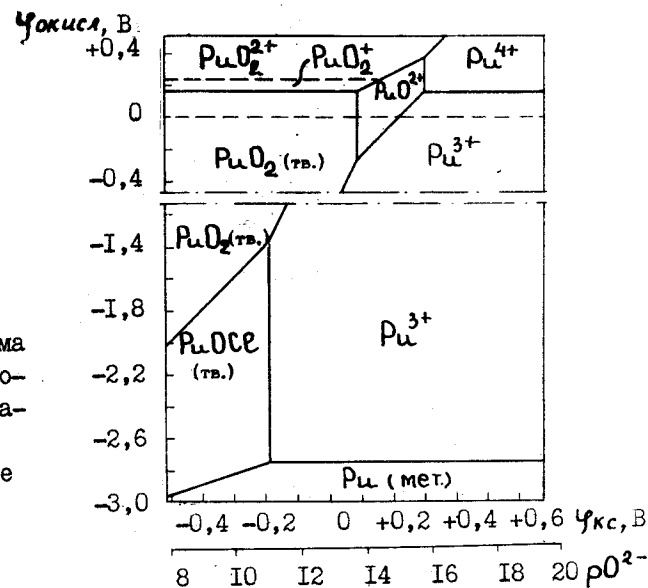


Рис.10. Диаграмма состояния плутония в расплаве $NaCl - KCl$ при температуре 1043 К

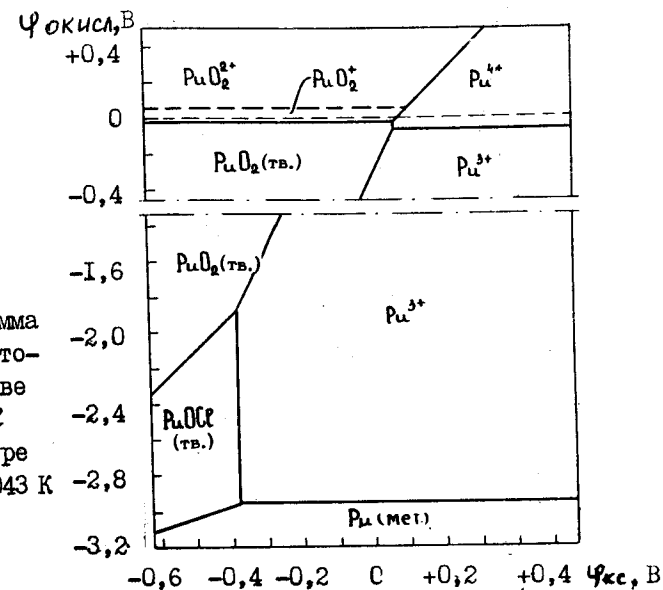
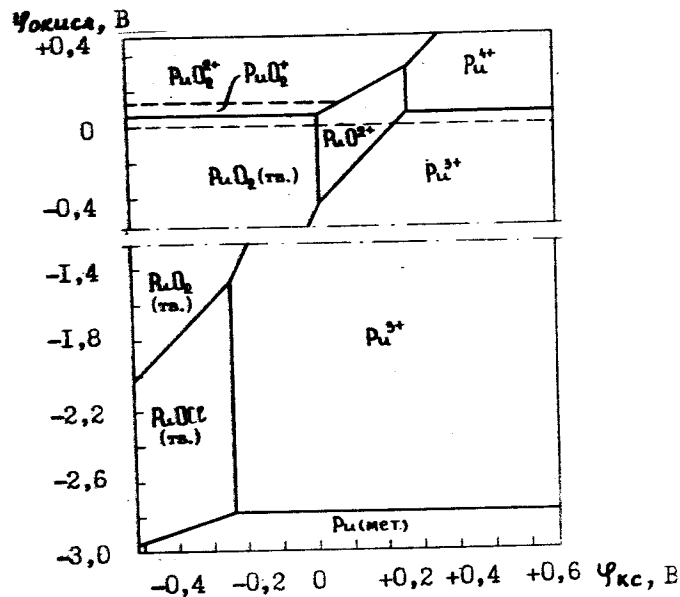


Рис.11. Диаграмма состояния плутония в расплаве $NaCl - 2CsCl$ при температуре 863 К (а) и 1043 К (б)



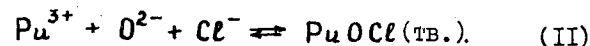
6

Рис. II. Окончание

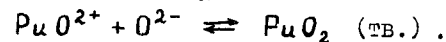
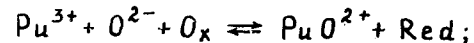
На диаграммах для расплавов NaCl-KCl и 3LiCl-2KCl , имеющих известные константы реакций хлоркислородного обмена [21,23], нанесены также шкалы кислородного показателя $p\text{O}^{2-} = -\lg[\text{O}^{2-}]$.

Показаны области существования всех изученных валентных форм плутония, разделенные изоконцентрационными линиями. Наиболее устойчивыми, т.е. имеющими наиболее обширные области существования, формами плутония в этих расплавах являются Pu^{3+} и PuO_2 . Формы плутония в более высоких степенях окисления (Pu^{4+} , а также PuO_2^+ и PuO_2^{2+}) существуют при окислительных потенциалах расплава, близких к нулю. При температуре выше 950 К переходной формой между Pu^{3+} , Pu^{4+} и диоксидом плутония является PuO^{2+} . На диаграммах показана также область существования оксихлорида PuOCl , рассчитанная из данных о свободной энергии его образования [24]. По некоторым све-

дениям это соединение мало растворимо в расплавах хлоридов щелочных металлов [25]. Был проведен эксперимент, в котором исследовали возможность выделения осадка PuOCl из расплава по реакции



Для этого в расплав NaCl-KCl , в котором был растворен трихлорид плутония, добавляли в избытке оксид кальция. Рентгенофазовый анализ выделившихся при этом осадков показал, что они состоят из смеси PuO_2 и PuOCl . Наличие четырехвалентного плутония в исходном расплаве (вероятно в форме PuO^{2+}) обусловлено примесями влаги в трихлориде плутония и оксиде кальция, которые являются гигроскопичными веществами. Из диаграмм, показанных на рис. 9-II, видно, что PuOCl образуется в восстановительных условиях при потенциалах отрицательнее -1,2 В (3LiCl-2KCl) и -1,5 В (NaCl-2CsCl). При повышении содержания O^{2-} в расплаве с Pu^{3+} протекает ряд последовательных реакций. Вначале образуется PuO^{2+} , который затем переходит в осадок PuO_2 :



При этом окислительный потенциал расплава сдвигается в отрицательную сторону по границе равновесия между Pu^{3+} и PuO_2 . При дальнейшем повышении содержания O^{2-} , когда достигается предел растворимости PuOCl , последний выпадает в осадок в соответствии с реакцией (II). В равновесии с металлическим плутонием в расплаве существует лишь одна форма Pu^{3+} . Кислород, попадающий в расплав в той или в иной форме, при данных условиях быстро связывается в нерастворимый оксихлорид плутония PuOCl .

Из сравнения диаграмм для разных растворителей следует, что в ряду $3\text{LiCl-2KCl-NaCl-KCl-NaCl-2CsCl}$ границы между областями существования различных форм плутония смещаются в сторону более отрицательных окислительных и кислородных потенциалов. Более устойчивыми становятся формы плутония в высшем окисленном состоянии. Наиболее высокие со-

держания PuO_2^+ и PuO_2^{2+} можно реализовать в расплаве $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ в очень узком диапазоне окислительных и кислородных потенциалов. В расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ устойчивость высших окисленных состояний плутония – самая низкая, поэтому при взаимодействии с кислородом в этом растворителе плутоний переходит преимущественно в PuO_2 или в PuOCl .

ВЫВОДЫ

1. Определены константы равновесия реакций с участием всех валентных форм плутония, образующихся при взаимодействии трехвалентного плутония с хлоркислородной газовой фазой, в расплавах $\text{NaCl}-\text{CsCl}$.

2. При температурах выше 950 К в равновесии с диоксидом плутония, кроме известных кислородных форм плутония, существует кислородная форма в более низкой степени окисления, вероятнее всего PuO^{2+} .

3. Определены граничные условия, при которых плутоний из расплава переходит в осадок в виде диоксида плутония, что имеет важное практическое значение.

4. С помощью кислородселективного электрода с мембраной из стабилизированного диоксида циркония можно контролировать в расплаве степень конверсии бескислородных форм плутония в кислородные.

5. Построены диаграммы "окислительный потенциал – кислородный потенциал" для плутония в изученных растворителях, использование которых позволяет не только более легко выбрать оптимальные условия для проведения того или иного процесса, но и понять природу протекающих при этом реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Absorption spectra Pu (III) and Pu (IV) in the molten LiCl-KCl eutectic/ D.M. Gruen, R.L. McBeth, J. Kooi, W.T. Carnall// Ann. N.Y. Acad. Sci., 1960. V. 79, N 15. P. 941.
2. Swanson J.L. Plutonyl species in molten chloride salt solutions// J. Phys. Chem., 1964. V. 68, N. 2. P. 438.
3. Landresse G., Duyckaerts G. Etude par spectrophotometrie d'absorption de l'equilibre $\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ dans l'eutectique LiCl-KCl fondu// Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974. V. 10, N. 8. P. 675.
4. Landresse G., Duyckaerts G. Etude par spectrophotometrie d'absorption de l'equilibre $\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ dans le melange LiCl-CsCl (55-45 mol.%) fondu// Ibid., 1974. V.10, N.11. P.1051.
5. Landresse G., Duyckaerts G. Etude par spectrophotometrie d'absorption de l'equilibre $\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ dans le melange LiCl-KCl (70-30 mol.%) fondu// J. Radioanal. Chem., 1977. V. 35. P. 63.
6. Landresse G., Duyckaerts G. Etude par spectrophotometrie d'absorption de l'equilibre $\text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+ + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ dans le melange LiCl-CsCl (55-45 mol.%) fondu// Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974. V. 10, N 11. P. 1059.
7. Landresse G., Duyckaerts G. Etude par spectrophotometrie d'absorption des proprietes chimiques du plutonium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu// Analytica Chimica Acta, 1974. V. 73. P. 121-127.
8. Landresse G., Duyckaerts G. Diagramme potentiel/ PO_2^- du plutonium dans le melange LiCl-CsCl (55-45 mol.%) a 450 °C// Ibid., 1975. V.75. P.242-245.

9. Redox and chemical properties of U, Np and Pu in molten alkali chlorides/ G. Landresse, L. Martinot, R. Lysy, G. Duysckaerts // 4 th International Transplutonium Elements Symposium. Baden-Baden, 1975. Proc. of the Symp. Amsterdam, Oxford. North Holland Publ. Comp., 1976. P. 285.
10. Савочкин Ю.П., Вавилов С.К., Гушин В.В. и др. Спектрофотометрическое изучение реакции окисления трихлорида плутония хлором в расплавах хлоридов щелочных металлов// Украинский химический журнал, 1981. Т.47, вып.9. С.925-930.
11. Савочкин Ю.П., Сабанова Т.И., Скиба О.В. Термодинамика четырехвалентного плутония в расплавах хлоридов щелочных металлов: Препринт. НИИАР-37(396). Днепропетровск, 1979.
12. Савочкин Ю.П., Скиба О.В. Изучение кислородных соединений плутония в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия// Радиохимия, 1983. № 4. С. 503-507.
13. Combes R., Vedel J., Tremillon B. Mesure de PO^{2-} au moyen d'une electrode a membrane de zircone stabilisee et determination potentiometrique de constantes d'equilibre d'echange de PO^{2-} dans le melange equimolaire NaCl-KCl fondu// Electrochim. Acta, 1975. V. 20, N. 3. P. 191-200.
14. Octting F.L. Thermodynamic properties of the nuclear materials// Chem. Rev., 1967. V. 67, N. 3. P. 261.
15. Силин В.И., Скиба О.В. Влияние соли-растворителя на термодинамику реакции образования трихлорида плутония в разбавленных растворах хлоридов щелочных металлов: Препринт НИИАРа. П-118. Днепропетровск, 1971.
16. Келлер К. Химия трансураниевых элементов: Пер. с англ./ Под ред. Б.Ф.Мясецова. М.: Атомиздат, 1976.
17. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов: Пер. с англ. С.С.Родина/ Под ред. И.В.Тананаева. М.: Атомиздат, 1972.
18. Крестов Г.А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М.: Атомиздат, 1972.
19. Некрасова Н.П. Равновесные электродные потенциалы двуокиси урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов: Автореферат диссертации. Институт электрохимии, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981.
20. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
21. Combes R., Vedel J., Tremillon B. Etude de la dissociation de l'eau dans le melange NaCl-KCl fondu, au moyen d'une electrode indicatrice d'ions oxyde. C.R.Acad. Sc. Paris, Serie C, 1972. V. 275. P.199-202.
22. Littlewood R. Diagrammatic representation of the thermodynamics of metal-fused chloride system // J. of the Electrochem. Soc., 1962. V. 109, N. 6. P. 525-534.
23. Lysy R., Combes R. Oxoacidobasic properties of water in the molten LiCl-KCl eutectic// J. Electroanalytic Chem., 1977. V. 83. P. 287-295.
24. Weigel F., Wishnewsky V., Hauske H. The vapor phase hydrolysis of $PuCl_3$ and $CmCl_3$: Heats of formation of $PuOCl$ and $CmOCl$ // J. of the Less-Common Metals, 1977. V. 56. P. 113-123.
25. Long G. Chemistry of the actinides in molten salt reactor fuel // Recent aspects in actinide chemistry. Proc. of the symp. Liege, 1973. P. 231-245.

Шимши

Рукопись поступила в ОПИИТИ
14.12.89, обработана 26.01.90.
Окончательно подготовлена
автором 26.04.90.

Юрий Павлович Савочкин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЬУТОНОВ С КИСЛОРОДОМ
В МОРОЖЕНОМ РАСТВОРЕ

Редактор Ю.В.Болкова

Корректор С.Н.Бобкина

Подписано в печать 29.05.90. Т-10507. Формат 60x90 1/16.
Печать офсетная. Печ.л.2.6. Уч.-изд.л.2.2. Тираж 160.
Сам.т.л. 5 П137. Цена 33 коп. Индекс 3622.

Отпечатано в Научно-исследовательском институте
атомных реакторов им. В.И.Ленина
433510, Дмитровград-10, НИИАР

НАСТОЯЩЕЕ ИЗДАНИЕ ЯВЛЯЕТСЯ самостоятельной, не всегда
публикуемой впоследствии в других изданиях ПУБЛИКАЦИЕЙ
отдельных оригинальных научных трудов, на которую можно
ссылаться в других публикациях, указывая при этом авторов,
наименование, порядковый номер (НИИАР- ...), год и место
издания.

ИЗДАЕТСЯ с целью более быстрой или более полной ин-
формации по сериям:

1. Ядерные реакторы
2. Методика и техника облучения
3. Радиационное материаловедение
4. Радиохимия
5. Ядерная физика
6. Вычислительная техника и электроника
7. Вычислительная математика и программирование
8. Информатика и управление

ПЕЧАТАЕТСЯ тиражом 180-200 экз.

РАССЫЛАЕТСЯ в научные организации, научно-технические
библиотеки и отдельным лицам в соответствии с установлен-
ным порядком.