

где

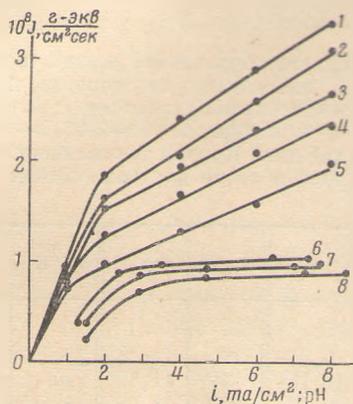
$$i_a = u_a c_a / \sum_{i=1}^n u_i c_i \quad (2)$$

u — подвижности ионов в свободном растворе, c — концентрация. Из уравнения константы диссоциации для концентрации аниона получаем

$$c_a = K \frac{c_k}{\exp(-2,3pH)} \quad (3)$$

где c_k — концентрация кислоты.

Рисунок показывает, что при электролизе муравьиной, уксусной и масляной кислот (кривые 6—8) с увеличением pH и для кислот с большей константой диссоциации в соответствии с уравнением (1) — (3) увеличивается поток анионов. Однако



Зависимость скорости переноса J анионов органических кислот через мембраны МА-40 от плотности тока i при электролизе децинормальных растворов кислот: 1 — шавелевой, 2 — лимонной, 3 — муравьиной, 4 — уксусной и 5 — масляной и от pH в камере обессоливания при электролизе растворов кислот: 6 — муравьиной, 7 — уксусной, 8 — масляной

после достижения величины pH, равной рК, потоки остаются постоянными, так как при этом общая концентрация аниона в основном определяется концентрацией соли — сильного электролита. При низких плотностях тока в отсутствие конкурирующих потоков других ионов потоки всех анионов равны, так как числа переноса близки к единице. При превышении предельной плотности тока концентрация анионов на границе мембрана — раствор снижается и становится ниже концентрации ионов среды, вследствие чего наблюдается интенсификация переноса гидроксильных ионов через анионитовую мембрану. При этом уменьшаются числа переноса (2) и потоки анионов органических кислот (1) — (2). Для любой плотности тока выше предельной последовательность, составленная из потоков анионов органических кислот, согласуется с последовательностью констант диссоциации.

Воронежский технологический институт

Поступила
7.VII.1971

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 3777-71 Деп. от 1 декабря 1971 г.

УДК 536.7

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМАХ $\text{LuCl}_3 - \text{LiCl}$, $\text{LuCl}_3 - \text{CsCl}$

В. А. Шнып, Г. И. Новиков

Методом точки кипения в интервале 1000—1250° С измерено давление насыщенного пара над расплавами в системах $\text{LuCl}_3 - \text{LiCl}$, $\text{LuCl}_3 - \text{CsCl}$, содержащих 25, 50, 75 мол. % LuCl_3 . Экспериментальные данные представлены значениями усредненных констант A и B уравнения $\lg p$ (мм рт. ст.) = $A - (B/T)$ (таблица).

Анализом возгонов над расплавами систем, содержащими 25, 50, 75 мол. % LuCl_3 , определен брутто-состав пара.

Интерпретация экспериментальных данных возможна в предположении образования в парах комплексных форм LiLuCl_4 , CsLuCl_4 . Учитывая, что в паре содержатся

LuCl ₃ мол. %	А	В	LuCl ₃ мол. %	А	В
Система LuCl ₃ —LiCl			Система LuCl ₃ —CsCl		
25	8,0496	8576,9	25	8,4792	8959,6
50	8,6229	8419,3	50	8,5400	9230,0
75	8,8992	9976,5	75	8,5321	9500,0

четыре индивидуальных вещества (MCl, M₂Cl₂, MLuCl₂, LuCl₃), рассчитан молекулярный состав пара и термодинамические характеристики процессов диссоциации. Для реакции (LiLuCl₄) ⇌ (LiCl) + (LuCl₃): $\Delta H^{\circ}_T = 61,6 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^{\circ}_T = 35,8 \pm 1,0$ э.е.; для реакции (CsLuCl₄) ⇌ (CsCl) + (LuCl₃): $\Delta H^{\circ}_T = 53,1 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^{\circ}_T = 30,9 \pm 0,5$ э.е.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
13.VII.1971

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 3774-71 Деп. от 1 декабря 1971 г.

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА

Т. Ф. Васильева, Е. Н. Жильцова, А. А. Введенский

При помощи калориметрической установки типа В-06 с изотермической оболочкой измерены энтальпии сгорания при 25°С N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида. Температуру измеряли ртутным калориметрическим термометром с ценой деления ~0,007°. Тепловое значение калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1.

В работе использован промышленный образец N,N-диметилформамида фирмы «BASP» (содержание воды 0,14%), образец N,N-диметилацетамида был специально приготовлен (содержание воды 0,094%). Оба вещества сжигали в полимерных пленках.

Энтальпии сгорания в стандартных условиях составляют $-464,06 \pm 0,29$ ккал/моль из семи опытов для N,N-диметилформамида и $-617,11 \pm 0,36$ ккал/моль из 11 опытов для N,N-диметилацетамида (1 кал = 4,1840 дж.). Вычисленные энтальпии образования жидких N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида составляют соответственно $-57,21 \pm 0,29$ и $-66,52 \pm 0,36$ ккал/моль.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт нефтехимических процессов
Ленинград

Поступила
16.VI.1971

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 3727-71 Деп. от 24 ноября 1971 г.

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ АЛКИЛЕНКАРБОНАТОВ

Т. Ф. Васильева, Е. Н. Жильцова, А. А. Введенский

С помощью калориметрической установки типа В-06 с изотермической оболочкой измерены энтальпии сгорания при 25°С двух первых гомологов ряда алкиленкарбонатов: этиленкарбоната (1,3-диоксоланона-2) и пропиленкарбоната (4-метил-1,3-диоксоланона-2). Температуру измеряли ртутным калориметрическим термометром с ценой деления ~0,007°. Тепловое значение калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1.

Образцы очищали многократной фракционной перегонкой, а этиленкарбонат также перекристаллизацией из этилового спирта. По результатам хроматографического