

УДК [546.791.4'131:546.311'131]:536.422.15

**О СОСТАВЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЛЕТУЧЕСТИ ТЕТРАХЛОРИДОВ УРАНА  
И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ (ThCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>)  
ИЗ ИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ  
С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2023 г. А. Б. Салюлев<sup>а</sup>, \*, В. Я. Кудяков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*\*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

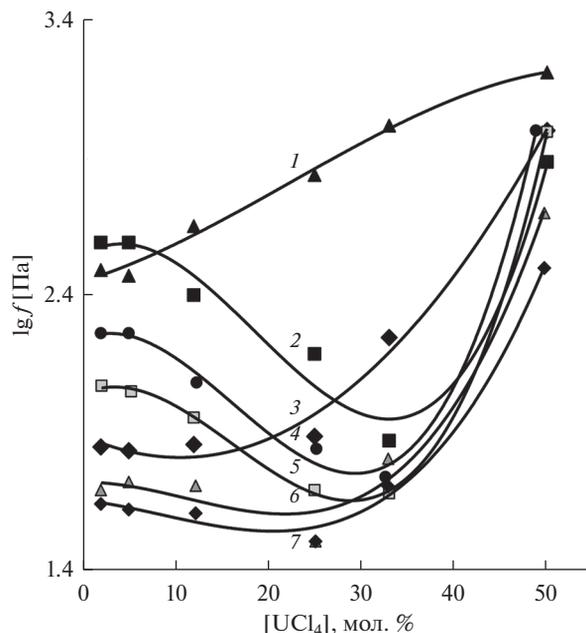
На основании экспериментальных данных, полученных нами и другими исследователями, преимущественно сотрудниками нашего Института (ИВТЭ УрО РАН), обсуждены закономерности изменения состава насыщенных паров и летучести компонентов расплавленных смесей тетрахлоридов урана и некоторых других металлов (ThCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>) с хлоридами щелочных металлов в зависимости от температуры, концентрации и катионного состава расплавов. Отмечено, что растворение UCl<sub>4</sub>, также, как и других тетрахлоридов в расплавленных хлоридах щелочных металлов, сопровождается комплексобразованием, проявляющимся в резком понижении летучести хлорида соответствующего четырехвалентного металла и его содержания в насыщенных парах. Прочность образуемых в расплавах комплексных хлоридных анионов многовалентных металлов существенно возрастает при уменьшении их концентрации, замене соли-растворителя в ряду от LiCl к CsCl и температуры. В результате – величины летучести UCl<sub>4</sub>, ThCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> и состав паров над их растворами в ионных расплавах варьируются в очень широких пределах. При этом значительно более легколетучие в индивидуальном состоянии тетрахлориды гафния, циркония и титана (особенно TiCl<sub>4</sub>) имеют, как показывают экспериментальные данные, и более высокие летучести и содержания в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

*Ключевые слова:* испарение, летучесть, расплавы, UCl<sub>4</sub>, хлориды металлов

DOI: 10.31857/S023501062302010X, EDN: MHSQVR

## ВВЕДЕНИЕ

При организации процессов получения металлического урана высокотемпературными методами и регенерации отработавшего ядерного топлива на его основе необходимо знать летучести компонентов насыщенных паров расплавленных солевых смесей, содержащих соединения урана, в частности, его тетрахлорид, поскольку с летучестью связаны возможные потери ценных компонентов и загрязнение производственного оборудования вредными примесями. Летучесть характеризует переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например, UCl<sub>4</sub>, MUCl<sub>5</sub> в случае тетрахлорида урана) и является важным параметром высокотемпературных процессов. Наряду с практической значимостью изучение летучестей дает ценную информацию относительно взаимодействия солевых компонентов как в жидкой, так и в паровой фазе.



**Рис. 1.** Изотермы летучести хлоридов щелочных металлов из расплавленных смесей: 1 –  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ , 2 –  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ , 3 –  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ , 4 –  $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ , 5 –  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ , 6, 7 –  $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$ , где 6 –  $f_{\text{NaCl}}$  и 7 –  $f_{\text{KCl}}$ , при 1073 К.

Ранее нами методом потока впервые была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$  и  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$  [1],  $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$  [2],  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$  и  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$  [3], а также  $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$  [4] в широких интервалах температур и концентраций. Исследования показали, что летучесть тетрахлорида урана и состав насыщенных паров существенно зависят от температуры, концентрации и катионного состава расплава. Ниже такие зависимости будут рассмотрены для расплавов  $\text{UCl}_4\text{--MCl}$  ( $M = \text{Cs--Li}$ ) в сопоставлении с найденными ранее (преимущественно сотрудниками нашего Института) для расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с другими тетрахлоридами ( $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) [5–11].

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами был обнаружен аномальный характер изменения летучести хлоридов всех щелочных металлов ( $f_{\text{MCl}}$ ) с концентрацией в их расплавленных смесях с  $\text{UCl}_4$  [1–4] (рис. 1). Вначале летучесть  $f_{\text{MCl}}$ , как это и следовало бы ожидать, уменьшается с понижением концентрации  $\text{MCl}$ . Однако затем она начинает постепенно возрастать вплоть до величин, превышающих летучесть индивидуального расплава  $\text{MCl}$ . При понижении концентрации хлорида щелочного металла в расплавленных смесях до нуля его летучесть также должна стремиться к нулю. Следовательно, изотермы летучести хлоридов щелочных металлов в зависимости от концентрации в их расплавленных смесях с тетрахлоридом урана должны проходить через максимум, а потом начинать снижаться. Такие зависимости, с максимумом летучести  $\text{MCl}$  вблизи 50 мол. %, мы, действительно, наблюдали экспериментально для расплавов  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$  и  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$  [1]. Основной

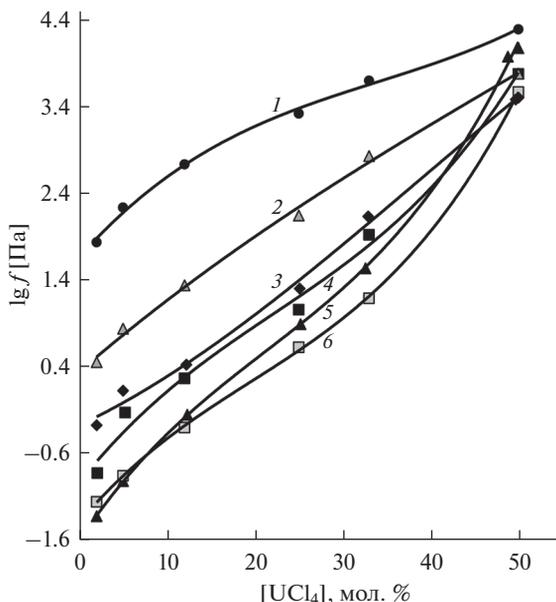


Рис. 2. Изотермы летучести тетрахлорида урана из расплавленных смесей: 1 –  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ , 2 –  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ , 3 –  $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$ , 4 –  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ , 5 –  $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ , 6 –  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$  при 1073 К.

причиной появления anomalно высоких значений  $f_{\text{MCl}}$  является преимущественное испарение хлорида щелочного металла в составе его комплексных соединений с  $\text{UCl}_4$  [1–4, 12].

Согласно нашим и литературным данным [1–4, 13–21], в парах над расплавленными смесями  $\text{UCl}_4\text{--MCl}$  преобладают мономерные ( $\text{MCl}$  и  $\text{UCl}_4$ ) и димерные ( $\text{M}_2\text{Cl}_2$ ) молекулы хлоридов щелочных металлов и урана, а также комплексные молекулы типа  $\text{MUCl}_5$ . Таким образом, летучести хлоридов щелочных металлов и урана, отвечающие их испарению в составе всех газообразных соединений, будут равны [2, 4]:

$$f_{\text{MCl}} = P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MUCl}_5}, \quad (1)$$

$$f_{\text{UCl}_4} = P_{\text{MUCl}_5} + P_{\text{UCl}_4}, \quad (2)$$

где  $f$  – летучесть, а  $P$  – парциальное давление соответствующих компонента или молекулярных форм частиц пара.

Положение минимума на политермах летучести  $f_{\text{MCl}}$  постепенно смещается в сторону более низких концентраций тетрахлорида урана в его расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов при замене последних в ряду от  $\text{CsCl}$  к  $\text{LiCl}$  (рис. 1). Очевидно, что относительный вклад парообразного комплекса  $\text{MUCl}_5$  в общую летучесть хлорида щелочного металла возрастает в том же направлении. Наибольший он у хлорида лития, летучесть которого над растворами оказывается выше летучести чистой расплавленной соли ( $\text{LiCl}$ ) уже при всех концентрациях расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$  в интервале 100–50 мол. %  $\text{LiCl}$  (рис. 1).

Изменение летучести тетрахлорида урана с концентрацией из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов показано на рис. 2 в виде изотерм, в качестве примера, при 1073 К. С увеличением содержания  $\text{UCl}_4$  в разных смесях изо-

термы его летучести постепенно сближаются и при 100 мол. % должны прийти в одну точку, соответствующую летучести расплава индивидуального тетрахлорида урана:  $\sim 1.1 \cdot 10^5$  Па ( $\lg f_{\text{UCl}_4} = 5.04$ ) при 1073 К [13].

При понижении содержания  $\text{UCl}_4$  в расплавленных смесях его летучесть быстро падает — значительно быстрее, чем уменьшается его мольно-долевая концентрация в жидких смесях, и тем быстрее, чем крупнее щелочной катион. Так, например, при снижении концентрации тетрахлорида с 50 до 2 мол. % его летучесть уменьшается примерно в 330–260 раз у расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{—LiCl}$  и в 180000–20000 раз у расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{—CsCl}$  при 973–1173 К (при более низких температурах — более быстро) [1]. Эти экспериментальные факты можно объяснить тем, что в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов тетрахлорид урана выступает в качестве комплексообразователя, причем в смесях с более крупными щелочными катионами и при более низких температурах четырехвалентный уран образует более прочные комплексы. При уменьшения концентрации  $\text{UCl}_4$  от 50 до 5–2 мол. % в расплавах происходит последовательная реорганизация его комплексных анионов:  $\text{U}_3\text{Cl}_{14}^{2-} \rightarrow \text{U}_2\text{Cl}_{10}^{2-} \rightarrow \text{UCl}_6^{2-} \rightarrow \text{UCl}_7^{3-}$  [22] с замещением полимерных группировок, содержащих мостиковые связи металл–галоген, на изолированные мономерные с большей прочностью связей  $\text{U—Cl}$ . Это приводит к все большему понижению летучести тетрахлорида (рис. 2), удерживаемому в расплаве в составе этих комплексов.

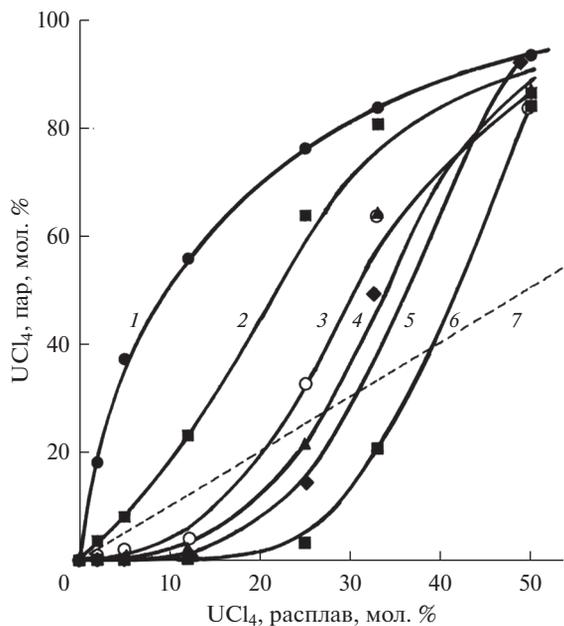
Укрупнение катионов в ряду от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  снижает их контрполяризующее воздействие на анионы хлора, входящие в состав хлорокомплексных группировок  $\text{U(IV)}$ , которые при этом упрочняются. Это приводит при прочих равных условиях (температура, концентрация) к понижению в 3700–340 и в 7–5 раз летучести  $\text{UCl}_4$  из его разбавленных (2 мол. %) или, соответственно, концентрированных (50 мол. %) растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973–1173 К [1–4]. При этом при более низких температурах летучесть  $\text{UCl}_4$  понижается быстрее. Зависимость  $\lg f_{\text{UCl}_4}$  от обратных величин эффективных ионных радиусов щелочных катионов [23], как было установлено ранее нами [2–4], практически линейная. Это открывает возможность оценивать летучесть тетрахлорида урана из еще не исследованных его растворов, в том числе и в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов. В этом случае эффективный ионный радиус одновалентных катионов рассчитывается по формуле [6, 24]:

$$r^{\text{эф}} = \sum N_i \cdot r_i,$$

где  $r_i$  — радиус  $i$ -того щелочного катиона, а  $N_i$  — мольная доля его хлорида.

Взаимодействие (комплексообразование) тетрахлорида урана с хлоридами щелочных металлов существенно сказывается и на составе насыщенных паров над расплавленными смесями (рис. 3). Состав паров на этом рисунке рассчитан нами из экспериментальных данных по их химическому составу в предположении присутствия в парах только мономерных молекул  $\text{UCl}_4$  и  $\text{MCl}$  [1–4].

Все изотермы на рис. 3 при повышении концентрации тетрахлорида стремятся к одной точке: 100% (расплав)—100% (пар), в том числе и показанная пунктиром гипотетическая изотерма смесей с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз. При идеальном взаимодействии компонентов расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{—MCl}$  содержание  $\text{UCl}_4$  в парах над ними, как это было рассчитано нами ранее [1–4], близко к 100%, так как расплав индивидуального тетрахлорида урана имеет в 300–1500 раз большее давление насыщенных паров, чем расплавы чистых  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  или  $\text{LiCl}$  [12, 13, 16, 17]. В реальности же все исследованные нами расплавленные смеси значительно отклоняются от идеального поведения — тем в большей степени, чем ни-



**Рис. 3.** Изменение концентрации  $UCl_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $LiCl$  (1),  $NaCl$  (2),  $NaCl-KCl$ , 1 : 1 (3),  $KCl$  (4),  $RbCl$  (5) и  $CsCl$  (6) при 1100 К; 7 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

же температура, концентрация  $UCl_4$  в растворах и крупнее щелочной катион (рис. 3). Взаимодействие компонентов расплавленных смесей усиливается в том же направлении, как это уже обсуждалось выше. В результате – равновесная паровая фаза над смесями  $UCl_4$  с  $CsCl$ ,  $RbCl$ ,  $KCl$  и  $NaCl-KCl$  (1 : 1), содержащими при 1073 К не более 38, 32, 27 и 23 мол. %  $UCl_4$ , соответственно, становятся беднее по легколетучему тетрагидриду урана, чем жидкая (рис. 3). При повышении температуры указанные диапазоны концентраций сужаются [1–4]. Рассматриваемые расплавленные смеси при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться легколетучим компонентом ( $UCl_4$ ), а более концентрированные смеси, наоборот, обедняться им. У расплавленных смесей с наименьшим взаимодействием компонентов ( $UCl_4-NaCl$  и  $UCl_4-LiCl$ ) рассматриваемая область концентраций отсутствует: при всех составах жидкая фаза обедняется, а ее пары обогащаются легколетучим компонентом ( $UCl_4$ ). Найденные закономерности очень важны с практической точки зрения.

Интересно сопоставить составы насыщенных паров над расплавами  $UCl_4-MCl$  с найденными экспериментально над расплавленными смесями хлоридов щелочных элементов с тетрагидридами тория, гафния, циркония и титана [1–11].

Некоторые свойства индивидуальных  $UCl_4$ ,  $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$  и  $TiCl_4$  приведены в табл. 1.

По сравнению с тетрагидридом урана хлорид тория – более тугоплавкое и менее летучее вещество. Напротив, остальные тетрагидриды (особенно  $TiCl_4$ ) – значительно более легкоплавкие и легколетучие, что, преимущественно, и предопределяет более высокие их летучести в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах

**Таблица 1.** Температуры плавления, кипения (при  $P_{\text{кип}} = 1.013 \cdot 10^5$  Па = 1 атм) и параметры критической точки ( $T_{\text{кр}}$ ,  $P_{\text{кр}}$ ) для некоторых тетрахлоридов

Хлорид	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К	$T_{\text{кр}}$ , К	$P_{\text{кр}}$ , Па (атм)
UCl <sub>4</sub>	863 [25]	1065.8 [25]	1661 [27]	$1.04 \cdot 10^7$ (102.3) [27]
ThCl <sub>4</sub>	1043 [25]	1205.5 [25]	—	—
HfCl <sub>4</sub>	705 [26]	587* [26]	723 [25]	$5.42 \cdot 10^6$ (53.7) [25]
ZrCl <sub>4</sub>	710 [26]	607* [26]	778 [25]	$5.97 \cdot 10^6$ (58.9) [25]
TiCl <sub>4</sub>	249 [25]	408.9 [25]	638 [25]	$4.63 \cdot 10^6$ (45.7) [25]

\* Температуры сублимации HfCl<sub>4</sub> и ZrCl<sub>4</sub> при 1 атм.

**Таблица 2.** Летучесть тетрахлоридов урана, тория, гафния и титана (в Па) в насыщенных парах их растворов в расплавленном RbCl, а также над расплавами чистых UCl<sub>4</sub> и ThCl<sub>4</sub> при 1073 К

[MCl <sub>4</sub> ], мол. %	UCl <sub>4</sub> –RbCl [4]	ThCl <sub>4</sub> –RbCl [5]	HfCl <sub>4</sub> –RbCl [6]	TiCl <sub>4</sub> –RbCl [10]	UCl <sub>4</sub> [13]	ThCl <sub>4</sub> [28]
5	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-1}$	8.9	$2.3 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^4$
25	8.0	9.6	$2.3 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^5$		

щелочных металлов [6–11]. Это следует, в частности, из сопоставления летучестей разных тетрахлоридов в парах их растворов в расплавленном RbCl, приведенных, в качестве примера, в табл. 2.

Данные той же табл. 2 показывают, что значительно менее летучий (по сравнению с UCl<sub>4</sub>) индивидуальный тетрахлорид тория оказывается даже несколько более летучим в насыщенных парах над расплавленными смесями с щелочными хлоридами. Это, на первый взгляд, несоответствие можно понять, если учесть, что из-за “актинидного” сжатия радиус катиона U(IV) меньше, чем у Th(IV) (0.089 и 0.094 нм, соответственно [23]). Поэтому в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов UCl<sub>4</sub> обладает большей комплексообразующей способностью, а коэффициенты активности тетрахлорида урана значительно ниже, чем у тетрахлорида тория. Например, в разбавленных растворах тетрахлоридов (2–4 мол. %) в расплавленном KCl их коэффициенты активности при 1073 К равны:  $\gamma_{\text{UCl}_4} = 2.9 \cdot 10^{-5}$  и  $\gamma_{\text{ThCl}_4} = 4.0 \cdot 10^{-4}$ , а в расплавленном RbCl –  $9.1 \cdot 10^{-6}$  и  $1.3 \cdot 10^{-4}$ , соответственно [5, 29].

Отметим, что для тетрахлоридов гафния, циркония и титана коэффициенты активности при соответствующих условиях рассчитать не представляется возможным, поскольку эти вещества имеют довольно низкие значения критической температуры (табл. 1), а расплавы индивидуальных HfCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub> и TiCl<sub>4</sub> при температурах выше критической не существуют. Поэтому при высоких температурах мы имеем дело, фактически, не с расплавленными смесями, а с растворами в расплавах хлоридов щелочных металлов газообразных тетрахлоридов, удерживаемых в ионной жидкой среде за счет комплексообразования в составе анионных группировок преимущественного состава: HfCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, ZrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> и TiCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> [9, 30–34].

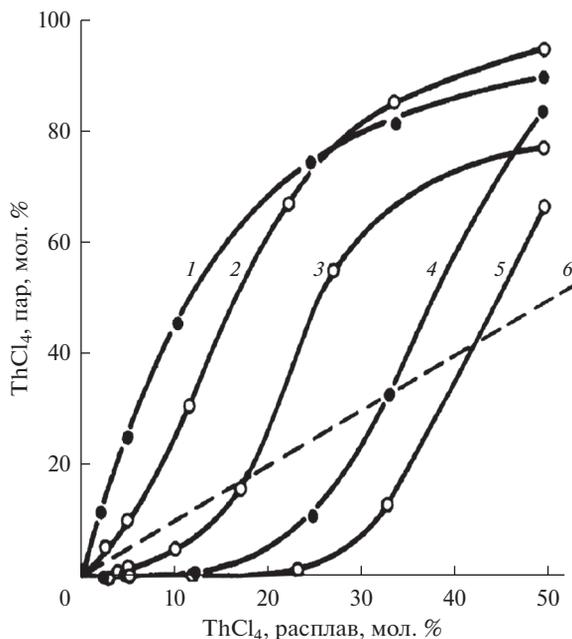


Рис. 4. Изменение концентрации  $\text{ThCl}_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $\text{LiCl}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{KCl}$  (3),  $\text{RbCl}$  (4) и  $\text{CsCl}$  (5) при 1100 К; 6 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

Близкие величины летучесть тетрахлоридов урана и тория в парах над их расплавленными смесями с хлоридами щелочных металлов [1–5], в которых  $\text{U(IV)}$  и  $\text{Th(IV)}$  образуют комплексные анионные группировки одинакового типа:  $\text{Me}_3\text{Cl}_{14}^{2-}$ ,  $\text{Me}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{MeCl}_6^{2-}$  и  $\text{MeCl}_7^{3-}$  [22, 31], приводит к близкому составу насыщенных паров (рис. 3 и 4).

У намного более летучего  $\text{HfCl}_4$  относительное содержание тетрахлорида в насыщенных парах над расплавленными смесями (растворами) с хлоридами щелочных металлов значительно выше (рис. 5) по сравнению с  $\text{UCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$  (рис. 3, 4). Тетрахлорид гафния испаряется значительно в большей степени, чем щелочные хлориды из его растворов в расплавленных  $\text{RbCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и, особенно, в  $\text{LiCl}$ , за единственным исключением растворов в  $\text{CsCl}$ , содержащих менее 15 мол. %  $\text{HfCl}_4$ , из которых тетрахлорид гафния улетучивается слабее хлорида цезия [6].

Обширные измерения давления насыщенных паров над растворами  $\text{ZrCl}_4$  в расплавах хлоридов щелочных металлов были проведены Фленгасом с сотрудниками статическим методом [8, 9]. Однако состав паров ими не был исследован, поскольку априори предполагалось, что в парах находится только тетрахлорид циркония. Специально проведенные нами исследования [7] показали, что содержания тетрахлоридов циркония и гафния (см. рис. 5) в парах их растворов в различных щелочных хлоридах очень близки. Это не удивительно, так как хорошо известно, что многие свойства и поведение этих элементов-“близнецов” в составе различных соединений также очень близки, так как размеры катионов  $\text{Hf(IV)}$  и  $\text{Zr(IV)}$  почти идентичны: 0.071 и 0.072 нм [23]. Интересно, однако, в связи с этим отметить, что более летучий (приблизительно в 1.5 раза, по сравнению с  $\text{ZrCl}_4$ ) индивидуальный тетрахлорид гафния в среде расплав-

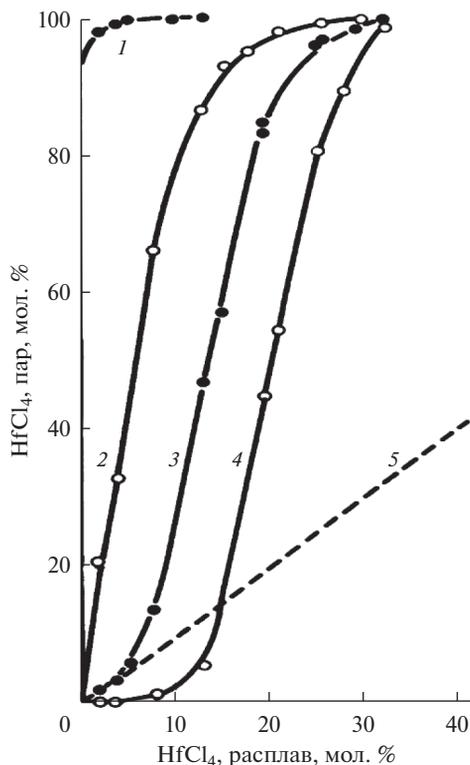


Рис. 5. Изменение концентрации  $\text{HfCl}_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $\text{NaCl}$  (1),  $\text{KCl}$  (2),  $\text{RbCl}$  (3) и  $\text{CsCl}$  (4) при 1100 К; 6 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

ленных хлоридов щелочных металлов становится в 1.1–1.2 раза менее летучим [7, 26]. Также как в рассмотренном выше случае с реверсом летучестей  $\text{UCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$  это, очевидно, является следствием немного большей прочности в расплавах комплексных анионов  $\text{HfCl}_6^{2-}$  по сравнению с  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ .

Пар над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов самого легколетучего тетрахлорида из рассматриваемых – тетрахлорида титана, состоит практически нацело только из его молекул [8–11].

Найденные в настоящей и других работах [1–11] температурные, концентрационные и композиционные зависимости состава насыщенных паров и летучестей компонентов растворов тетрахлоридов урана, тория, гафния, циркония и титана могут быть использованы в качестве справочного материала при организации различных пирометаллургических и пирохимических (например, электролитических) процессов, базирующихся на солевых расплавах.

В частности, имеющиеся данные по давлению и составу насыщенных паров [9–11] свидетельствуют о том, что растворы  $\text{TiCl}_4$  в расплавленных щелочных хлоридах практически нельзя использовать в качестве электролитов в открытых или герметичных неизотермических электролизерах с инертной атмосферой из-за высокой летучести тетрахлорида, больших его потерь и изменения состава электролита за счет испарения.

Напротив, наиболее термически стойкие из рассмотренных в настоящей работе – растворы  $UCl_4$  и  $ThCl_4$  в расплавах хлоридов щелочных металлов [1–5] могут успешно применяться как электролиты в ячейках того же типа с минимальными потерями ценных компонентов.

Растворы  $HfCl_4$  и  $ZrCl_4$  в качестве электролитов в открытых электролизерах с инертной атмосферой целесообразно использовать только при ограниченных условиях (невысокие температуры и концентрации, крупный щелочной катион соли-растворителя) [6–9]. Такие наиболее подходящие для практического использования условия подобрать можно, поскольку летучести и составы насыщенных паров над данными растворами, также как и в других солевых системах, меняются в очень широких пределах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждены закономерности изменения состава насыщенных паров и летучести компонентов расплавленных смесей тетрахлоридов урана и некоторых других металлов ( $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$ ) с хлоридами щелочных металлов в зависимости от температуры, концентрации и катионного состава расплавленной солевой среды.

Четырехвалентный уран, как и многие другие химические элементы с высокой валентностью, в расплавленных хлоридах щелочных металлов выступает в качестве мощного комплексообразователя, поэтому его растворение сопровождается существенными перегруппировками связей частиц, приводящих к образованию прочных комплексных анионов. Комплексообразование проявляется в резком понижении давления насыщенных паров компонентов расплавленных смесей, в результате чего не только тетрахлорид урана, но и такие летучие соединения, как  $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$  и  $TiCl_4$  удерживаются в расплавах даже при высоких температурах. Прочность комплексных анионов возрастает при понижении температуры, концентрации соответствующего тетрахлорида и контрполяризирующего воздействия щелочных катионов в ряду от  $Li^+$  к  $Cs^+$  на анионы хлора, входящие в состав хлорокомплексных группировок. Снижение летучести тетрахлорида приводит к уменьшению его содержания в насыщенных парах над расплавами. При этом значительно более легколетучие в индивидуальном состоянии, по сравнению с  $UCl_4$  и  $ThCl_4$ , тетрахлориды гафния, циркония и титана (особенно  $TiCl_4$ ) имеют более высокие летучести и содержания в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б., Комаров В.Е., Посохин Ю.В., Афоничкин В.К. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4$ – $CsCl$  и  $UCl_4$ – $LiCl$  // Радиохимия. 1979. **21**. № 1. С. 18–21.
2. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of  $UCl_4$  solutions in a molten equimolar  $NaCl$ – $KCl$  mixture // Russ. Metallurgy. 2021. № 8. P. 992–997.
3. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4$ – $KCl$  и  $UCl_4$ – $NaCl$  // Расплавы. 2021. № 5. С. 533–542.
4. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4$ – $RbCl$  // Расплавы. 2022. № 4. С. 338–349.
5. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of  $ThCl_4$  solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
6. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of  $HfCl_4$  solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.

7. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Москаленко Н.И. Разделение гафния и циркония в растворах их тетрахлоридов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Журн. прикл. химии. 1984. **57**. № 8. С. 1847–1850.
8. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–156.
9. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Braunstein J., Mamantov Gleb, Smith G.P. / N.Y.: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
10. Смирнов М.В., Максимов В.С., Хайменов А.П. Взаимодействие газообразного тетрахлорида титана с расплавленными хлоридами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1966. **11**. № 8. С. 1765–1771.
11. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я. *P–T*-диаграммы систем CsCl–Cs<sub>2</sub>TiCl<sub>6</sub> и RbCl–Rb<sub>2</sub>TiCl<sub>6</sub> // *Расплавы*. 1991. № 4. С. 95–98.
12. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
13. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. Part 1. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.
14. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
15. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.
16. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
17. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // *Успехи термодинамики расплавов: материалы Всесоюзного семинара*. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
18. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
19. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Комплексные галогениды в парах при высоких температурах // *Успехи химии*. 1967. **36**. № 3. С. 399–413.
20. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
21. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCl<sub>4</sub> and UCl<sub>4</sub> // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
22. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl<sub>n</sub>–NaCl (*n* = 3, 4) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
24. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
25. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справочник. СПб.: Химия, 1996.
26. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка, 1972.
27. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew, 2008.
28. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12. Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. **242**. № 2. P. 161–187.
29. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Комаров В.Е., Салюлев А.Б. Равновесный электродный U(IV)–U и окислительно-восстановительный U(IV)–U(III) потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // *Электрохимия*. 1979. **15**. № 2. С. 269–272.
30. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия ZrCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub> с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // *Расплавы*. 2012. № 5. С. 53–61.

31. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 20. P. 3541–3548.
32. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
33. Brooker M.H., Papatheodorou G.N. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Mamantov G. / Amsterdam, Oxford, N.Y. et al.: Elsevier. 1983. **5**. P. 26–184.
34. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten  $ZrCl_4$ –CsCl mixtures // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. № 6. P. 981–990.

**ON THE COMPOSITION OF SATURATED VAPORS AND VOLATILITY  
OF TETRACHLORIDES OF URANIUM AND SOME OTHER METALS  
( $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$ ) FROM THEIR MOLTEN MIXTURES  
WITH ALKALI METAL CHLORIDES**

A. B. Salyulev<sup>1</sup>, V. Ya. Kudyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Based on our experimental data and those obtained by researchers, mainly employees of our Institute (IHTE UB RAS), the regularities of changes in the composition of saturated vapors and the volatility of components of molten mixtures of tetrachlorides of uranium and some other metals ( $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$ ) with alkali metal chlorides depending on the temperature, concentration and cationic composition of melts are discussed. It is noted that the dissolution of  $UCl_4$  as well as other tetrachlorides in molten alkali metal chlorides is accompanied by complexation, manifested in a sharp decrease in the volatility of the corresponding tetravalent metal chloride and its content in saturated vapors. The strength of the complex chloride anions of polyvalent metals formed in melts increases significantly with a decrease in their concentration, replacement of the solvent salt in the series from LiCl to CsCl and temperature. As a result, the volatility values of  $UCl_4$ ,  $ThCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$  and the composition of vapors above their solutions in ionic melts vary greatly. At the same time, according to the experimental data hafnium, zirconium and titanium tetrachlorides (especially  $TiCl_4$ ), which are much more volatile in the individual state, have higher volatility and content in saturated vapors over solutions in molten alkali metal chlorides.

*Keywords:* evaporation, volatility, melts,  $UCl_4$ , metal chlorides

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyschennykh parov rasplavlennykh smesey  $UCl_4$ –CsCl i  $UCl_4$ –LiCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures  $UCl_4$ –CsCl and  $UCl_4$ –LiCl] // *Radiokhimiya*. 1979. **21**. № 1. P. 18–21. [In Russian].
2. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of  $UCl_4$  solutions in a molten equimolar NaCl–KCl mixture // *Russ. Metallurgy*/ 2021. № 8. P. 992–997.
3. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyschennykh parov rasplavlennykh smesey  $UCl_4$ –KCl i  $UCl_4$ –NaCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures  $UCl_4$ –KCl and  $UCl_4$ –NaCl] // *Rasplavy*. 2021. № 5. P. 533–542. [In Russian].
4. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyschennykh parov rasplavlennykh smesey  $UCl_4$ –RbCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures  $UCl_4$ –RbCl] // *Rasplavy*. 2022. № 4. P. 338–349. [In Russian].
5. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of  $ThCl_4$  solutions in molten alkali chlorides // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.

6. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of  $\text{HfCl}_4$  solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
7. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Smirnov M.V., Moskalenko N.I. Razdeleniye gafniya i tsirkoniya v rastvorakh ikh tetrakhloridov v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Separation of hafnium and zirconium in solutions of their tetrachlorides in molten alkali metal chlorides] // *Zh. prikl. khimii*. 1984. **57**. № 8. P. 1847–1850.
8. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–156.
9. Flengas S.N., Block–Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Braunstein J., Mamantov Gleb, Smith G.P. / N.Y.: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
10. Smirnov M.V., Maksimov V.S., Khaimenov A.P. Vzaimodeystviye gazoobraznogo tetrakhlorida titana s rasplavlennymi khloridami shchelochnykh metallov [Interaction of gaseous titanium tetrachloride with molten alkali metal chlorides] // *Zh. neorg. khimii*. 1966. **11**. № 8. P. 1765–1771. [In Russian].
11. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. *P-T*-diagrammy sistem  $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{TiCl}_6$  i  $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{TiCl}_6$  [*P-T*-diagrams of the systems  $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{TiCl}_6$  and  $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{TiCl}_6$ ] // *Rasplavy*. 1991. № 4. P. 95–98. [In Russian].
12. Shugurov S.M. Termicheskaya ustoychivost' neorganicheskikh assotsiatov v gazovoy faze [Thermal stability of inorganic associates in the gas phase]. Dis. ... dokt. khim. nauk. St. Petersburg, 2018. [In Russian].
13. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. Part 1. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.
14. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd, 1968.
15. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya, 1970. [In Russian].
16. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
17. Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // “Uspekhi termodinamiki rasplavov”: materialy Vsesoyuznogo seminara. Krasnodar: Krasnodar. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
18. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
19. Novikov G.I., Gavryuchenkov F.G. Kompleksnye galogenidy v parakh pri vysokikh temperaturakh [Complex halides in vapors at high temperatures] // *Uspekhi khimii*. 1967. **36**. № 3. P. 399–413. [In Russian].
20. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
21. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of  $\text{ThCl}_4$  and  $\text{UCl}_4$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
22. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of  $\text{UCl}_n-\text{NaCl}$  ( $n = 3, 4$ ) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
24. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. [In Russian].
25. Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. Fiziko-khimicheskiye svoystva molekulyarnykh neorganicheskikh soedineniy (eksperimentalnye dannye i metody rascheta): Spravochnik [Physico-chemical properties of molecular inorganic compounds (experimental data and calculation methods): Reference book]. SPb.: Khimiya. 1996. [In Russian].
26. Sheka I.A., Karlysheva K.F. Khimiya gafniya [Chemistry of hafnium]. Kiyev: Naukova dumka. 1972. [In Russian].

27. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew. 2008.
28. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12. Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. **242**. № 2. P. 161–187.
29. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Komarov V.E., Salyulev A.B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV) – U i okislitel'no-vosstanovitel'nyy U(IV) – U(III) potentsialy v srede rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov [Equilibrium electrode U(IV) – U and redox U(IV) – U(III) potentials in the medium of molten alkali metal chlorides] // *Elektrokimiya*. 1979. **15**. № 2. P. 269–272. [In Russian].
30. Salyulev A.B., Zakiryanova I.D., Vovkotrub E.G. Investigation of the products of the interaction of  $ZrCl_4$  and  $HfCl_4$  with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy [Issledovaniye produktov vzaimodeystviya  $ZrCl_4$  i  $HfCl_4$  s khloridami shchelochnykh metallov i s pentakhloridom fosfora metodom spektroskopii KR] // *Rasplavy*. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian].
31. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 20. P. 3541–3548.
32. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
33. Brooker M.H., Papatheodorou G.N. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Mamantov G. / Amsterdam, Oxford, N.Y. et al.: Elsevier. 1983. **5**. P. 26–184.
34. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten  $ZrCl_4$ –CsCl mixtures // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. № 6. P. 981–990.