

УДК [546.791.4'131:546.311'131]:66.048

ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ UCl_4-KCl И UCl_4-NaCl

© 2021 г. А. Б. Салюлев^а, *, В. Я. Кудяков^а, Н. И. Москаленко^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 20.06.2021 г.

Измерены методом потока летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl , содержащих 2, 5, 12, 25, 33 и 50 мол. % UCl_4 , в диапазоне температур 880–1300 К. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в паровой фазе двойных соединений наиболее вероятного состава $NaUCl_5$ и $KUCl_5$, вносящих существенный вклад в общее давление паров. Найдено, что исследованные расплавленные смеси имеют значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, в сторону меньших летучестей тетрахлорида урана.

Ключевые слова: испарение, летучесть, давление паров, расплавленные соли, KCl , $NaCl$, UCl_4

DOI: 10.31857/S0235010621050121

ВВЕДЕНИЕ

Растворы хлоридов урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов могут быть использованы для получения и рафинирования металлического урана и его сплавов электролизом, а также в процессах регенерации отработавшего ядерного топлива. Летучесть является одним из важных параметров, определяющих течение этих высокотемпературных процессов и характеризующих переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например, UCl_4 , $NaUCl_5$, $KUCl_5$ в случае тетрахлорида урана).

Ранее нами была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей UCl_4-CsCl и UCl_4-LiCl [1], а также $UCl_4-(NaCl-KCl, 1:1)$ [2]. Представляло интерес продолжить аналогичные исследования для растворов тетрахлорида урана в расплавах других хлоридов щелочных металлов с целью выявления общих закономерностей, тем более что в литературе данных по летучести компонентов этих солевых систем нет.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментальных исследований летучести компонентов и химического состава паров для расплавленных смесей UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl в широких интервалах температур и концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды натрия и калия марки “х. ч.”, тщательно осушенные [2]. Безводный тетрахлорид урана синтезировали хлорированием двуокиси урана тетрахлоридом углерода марки “ос. ч.” с последующей многократной дистилляцией полученного продукта [2–5]. Синтезированный таким путем хлорид урана представ-

лял собой кристаллическую массу оливково-зеленого цвета, в которой атомное отношение Cl/U составляло 3.95. Соли, взятые в требуемых соотношениях, сплавляли в кварцевых пробирках в инертной атмосфере. Загрузку индивидуальных хлоридов и их плавов заданного состава в кварцевые приборы проводили в сухом боксе с P_2O_5 в атмосфере азота. Подробнее методика подготовки солей была описана ранее [2].

Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl определяли классическим методом переноса [6] с помощью кварцевого измерительного прибора по отработанной нами ранее методике [1, 2, 7, 8]. Измерения проводили в условиях, обеспечивающих термодинамическое равновесие между расплавленной солевой и паровой фазами, сведя к минимуму (не более 0.3–0.5%) вклад диффузионной составляющей в общий перенос паров из испарителя в конденсатор прибора [2, 6–9].

Для опытов брали достаточно большие навески плавов солей (по 20–40 г). В качестве газа-носителя использовали гелий марки “ос. ч.” дополнительно очищенный от следов кислорода и влаги. Скорость газового потока была в пределах $2.5 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. Количество пропущенного газа-носителя определяли по объему вытесненной воды из газосборника. Ячейки с солями нагревали в электропечи сопротивления, снабженной массивным металлическим блоком. Температуру расплава, фиксируемую Pt/Pt-Rh термопарой, поддерживали постоянной при заданных значениях в пределах $\pm 1 \text{ К}$. Детальное описание конструкции измерительной ячейки и методики проведения опытов дано в работах [1, 2, 7–9].

Конденсирующиеся пары солей накапливались в съемных кварцевых конденсаторах, которые взвешивали до и после опыта на аналитических весах АДВ-200М. Собранный конденсат паров смывали бидистиллированной водой и анализировали на содержание урана, натрия и калия. Уран находили весовым или фотоколориметрическим методом с арсеназо III в зависимости от количества возгонов и концентрации в них тетраоксида, щелочной металл – по атомно-абсорбционным спектрам на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, США. Ошибки определения урана и щелочных металлов, в зависимости от их содержания в конденсатах паров и применявшегося метода анализа, составляли от 2 до 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что концентрация тетраоксида урана в насыщенных парах рассматриваемых расплавленных бинарных смесей возрастает с температурой для большинства исследованных составов жидкой фазы. Только у наиболее концентрированных из них – с 50 мол. % UCl_4 для расплава UCl_4-KCl (рис. 1) и с 25, 33, 50 мол. % UCl_4 для расплавов UCl_4-NaCl (рис. 2) состав паров остается практически постоянным.

На рис. 1, 2 можно проследить также изменение состава паровой фазы с составом солевых расплавов при 973, 1073 и 1173 К. Здесь же приведены изотермы для 1073 К (кривые 4), построенные в предположении идеального поведения соответствующих бинарных расплавленных смесей с учетом литературных данных по давлению насыщенных паров над чистыми жидкими NaCl, KCl [10, 11] и UCl_4 [4, 12]. Видно, что смеси UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl значительно (причем тем в большей степени, чем ниже температура) отклоняются от идеального поведения в сторону меньших летучестей компонентов, очевидно, из-за комплексообразования в расплавах. В результате – равновесная паровая фаза над солевыми смесями UCl_4-KCl , содержащими не более 23 или 31 мол. % UCl_4 для температур 1173 и 973 К соответственно, становится даже беднее по тетраоксида урана, чем жидкая (рис. 1). Эти расплавы при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться легколетучим компонентом – тетраоксидом урана, что следует учитывать при практическом использовании. У более же кон-

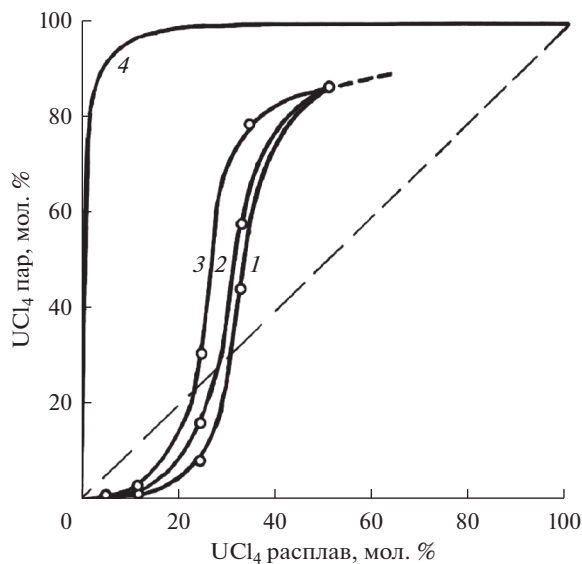


Рис. 1. Изменение концентрации UCl_4 в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей UCl_4-KCl при 973 (1), 1073 (2) и 1173 К (3); для идеального поведения смесей при 1073 К (4).

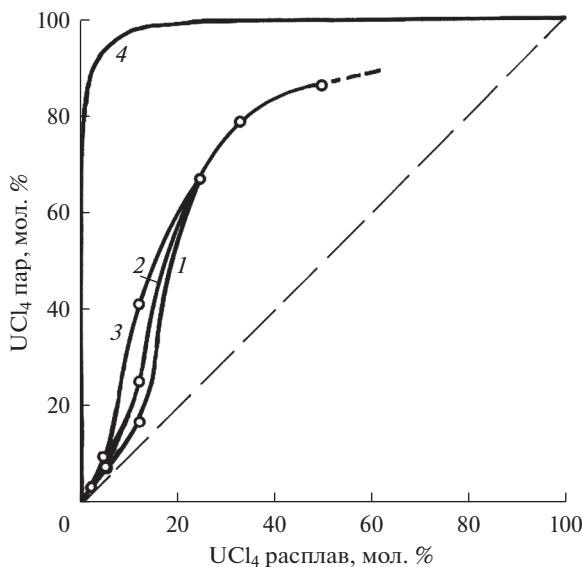


Рис. 2. Изменение концентрации UCl_4 в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей UCl_4-NaCl при 973 (1), 1073 (2) и 1173 К (3); для идеального поведения смесей при 1073 К (4).

центрированных растворов в этой системе и у всех растворов в системе UCl_4-NaCl (рис. 2) жидкая фаза, как и следовало ожидать, будет обедняться, а паровая обогащается UCl_4 по сравнению с расплавом. При неизменной температуре концентрация UCl_4 в газовой фазе возрастает при увеличении его концентрации в расплаве.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей UCl_4 – KCl разных концентраций

[UCl_4], мол. %	T , К	n^*	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta$, Па					
			UCl_4			KCl		
			A	B	Δ	A	B	Δ
2.1	1070–1300	16	10.0	11600	0.02	10.3	8900	0.02
5.3	1050–1280	11	10.7	11600	0.03	10.1	8600	0.02
12.0	1001–1190	11	11.0	11500	0.02	11.0	9700	0.04
25.0	972–1180	12	11.7	11400	0.02	8.5	7300	0.02
33.0	912–1130	11	12.1	10900	0.01	9.7	8600	0.01
50.0	877–1115	13	12.0	8800	0.02	11.2	8800	0.03

* Количество экспериментальных точек.

** По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl_4 тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{KUCl_5} > P_{UCl_4}$), а хлорид калия – в виде мономеров ($P_{KCl} > P_{K_2Cl_2} > P_{KUCl_5}$). У расплавов с высокой концентрацией UCl_4 вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ($P_{UCl_4} > P_{KUCl_5}$; $P_{KUCl_5} > P_{KCl} > P_{K_2Cl_2}$).

Таблица 2. Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей UCl_4 – $NaCl$ разных концентраций

[UCl_4], мол. %	T , К	n^*	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta$, Па					
			UCl_4			$NaCl$		
			A	B	Δ	A	B	Δ
2.0	1075–1220	11	8.3	8400	0.02	10.8	9600	0.02
5.0	1020–1180	12	8.5	8200	0.03	10.6	9400	0.03
12.0	1020–1180	14	9.0	8200	0.01	12.3	11200	0.01
25.0	923–1185	15	9.9	8300	0.02	10.0	8700	0.04
33.0	880–1080	13	10.4	8100	0.03	9.8	8100	0.01
50.0	934–1170	12	10.7	7400	0.01	9.9	7400	0.02

* Количество экспериментальных точек.

** По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl_4 тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{NaUCl_5} > P_{UCl_4}$), а хлорид натрия – в виде мономеров ($P_{NaCl} > P_{Na_2Cl_2} > P_{NaUCl_5}$). У расплавов с высокой концентрацией UCl_4 вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ($P_{UCl_4} > P_{NaUCl_5}$; $P_{NaUCl_5} > P_{NaCl} > P_{Na_2Cl_2}$).

Экспериментальные данные по количеству и элементному составу возгонов, отбираемых в условиях равновесия жидкой и паровой фаз в расчете на определенный объем газа-носителя, дают возможность рассчитать как и ранее [2, 7–9] по известным соотношениям [6] летучесть компонентов расплавленных смесей в предположении, что из расплава в паровую фазу они переходят только в виде мономерных молекул (UCl_4 , KCl , $NaCl$). Найденные таким способом летучести компонентов меняются с температурой согласно эмпирическим уравнениям вида $\lg f = A - B/T$. Значения постоянных A и B , определенных из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1 и 2. Там же указан среднеквадратичный разброс экспериментальных точек, Δ .

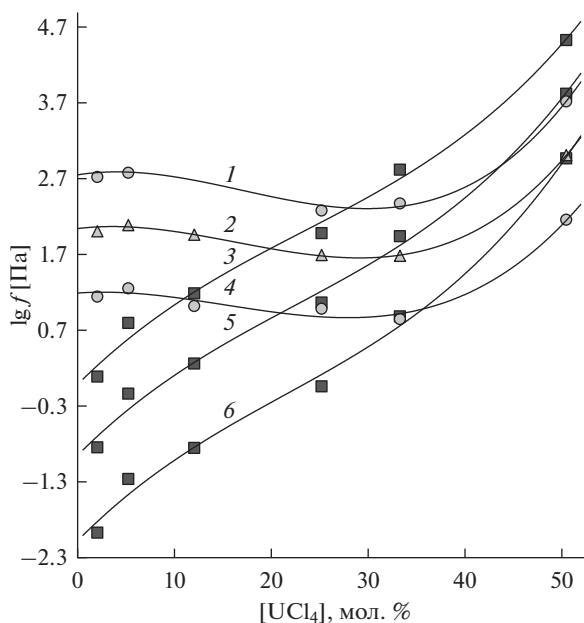


Рис. 3. Изотермы летучести компонентов расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-KCl}$: 1, 2, 4 – UCl_4 , 3, 5, 6 – KCl ; 1, 3 – 1173 К, 2, 5 – 1073 К, 4, 6 – 973 К.

Известно, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, наряду с мономерными (KCl , NaCl , UCl_4), димерные (K_2Cl_2 , Na_2Cl_2), в незначительных количествах полимерные (K_3Cl_3 , K_4Cl_4 и т.п.) молекулы хлоридов щелочных металлов, а также комплексные соединения (например, KUCl_5 , NaUCl_5) [4–6, 10–16]. Тем не менее рассчитанные нами летучести компонентов очень нужны на практике для количественной оценки суммарного перехода того или иного вещества или относительного перехода (улетучиваемости) различных веществ из расплавленных смесей в паровую фазу вне зависимости от молекулярных форм, в виде которых компоненты расплавов испаряются.

Летучести UCl_4 , KCl и NaCl увеличиваются с ростом температуры (рис. 3, 4). У тетрахлорида урана летучесть возрастает с повышением его содержания в расплавах обеих бинарных систем и при концентрациях свыше 27–35 (рис. 3) или 16–22 мол. % UCl_4 (рис. 4) становится выше летучести хлоридов калия или натрия, соответственно. Можно было ожидать, что так же как для UCl_4 , летучесть KCl и NaCl с понижением их содержания в расплавах должна была бы уменьшаться. В действительности же (рис. 3, 4) она при этом сначала почти не меняется (или очень слабо уменьшается), а затем начинает возрастать, достигая максимальных величин у расплавленных смесей с минимальной концентрацией хлоридов щелочных металлов (50 мол. %), где она превышает летучесть над расплавами индивидуальных KCl и NaCl . Аналогичная картина концентрационных зависимостей летучестей хлоридов щелочных металлов была обнаружена нами ранее для расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$, $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$ и $\text{UCl}_4\text{-(NaCl-KCl, 1 : 1)}$ [1, 2] и для родственных им расплавов $\text{ThCl}_4\text{-MCl}$ ($\text{M} = \text{Cs, Rb, K, Na, Li}$) [17]. Аномальный концентрационный ход изменения f_{MCl} однозначно свидетельствует о том, что, также как в упомянутых выше случаях, из расплавленных смесей с тетрахлоридом

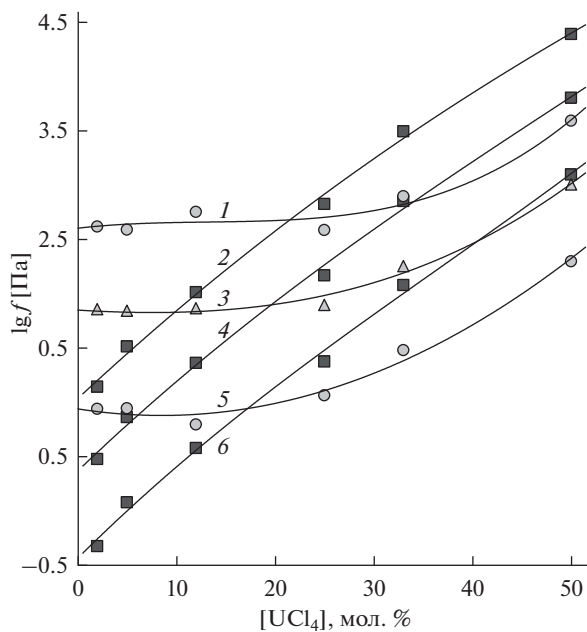


Рис. 4. Изотермы летучесть компонент расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$: 1, 3, 5 – UCl_4 , 2, 4, 6 – NaCl ; 1, 2 – 1173 К, 3, 4 – 1073 К, 5, 6 – 973 К.

урана хлориды калия и натрия испаряются не только в виде мономеров и димеров MCl и M_2Cl_2 , но и в составе их двойных соединений с более летучим UCl_4 . Из последних, согласно литературным сведениям [14] и результатам наших исследований [1], преобладают комплексы типа MUCl_5 , подобные MThCl_5 [17]. Таким образом:

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

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

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

Вклад газообразных комплексов KUCl_5 и NaUCl_5 в летучесть хлоридов натрия и калия (f_{MCl}) становится наибольшим у расплавленных смесей с максимальной концентрацией тетрахлорида урана. Судя по ходу изотерм f_{MCl} на рис. 3 и 4 долевой вклад этих комплексов выше у расплавов $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$, поскольку становится заметным, начиная с более низких концентраций тетрахлорида в расплавленных смесях по сравнению с $\text{UCl}_4\text{--KCl}$.

Летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ уменьшается в 20–110 раз при понижении температуры от 1173 до 973 К (табл. 3). Значительно в большей степени летучесть UCl_4 убывает при понижении его концентрации в расплавах с 50 до 2 мол. %. Так, например, она уменьшается приблизительно в 1800 и в 2700 раз в системе $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ при 1173 и 973 К; в 24000 и в 90000 раз в системе $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ при тех же температурах, а в расплавах $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ – еще выше (на 3–4 порядка) [1]. При одинаковых температурах летучесть UCl_4 понижается в 10–40 раз при переходе от смесей $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ к смесям $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ (разбавленные растворы, табл. 3) и

Таблица 3. Летучесть тетрахлорида урана (в Па) из расплавленных смесей UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl

T, K	Летучесть * UCl_4 (Па) при его концентрации в расплаве, мол. %					
	2.0	12.0	50.0	2.0	12.0	50.0
	UCl_4-KCl			UCl_4-NaCl		
973	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-1}$	$9.03 \cdot 10^2$	$4.64 \cdot 10^{-1}$	3.74	$1.24 \cdot 10^3$
1073	$1.44 \cdot 10^{-1}$	1.92	$6.29 \cdot 10^3$	2.96	$2.28 \cdot 10^1$	$6.36 \cdot 10^3$
1173	1.30	$1.57 \cdot 10^1$	$3.15 \cdot 10^4$	$1.38 \cdot 10^1$	$1.02 \cdot 10^2$	$2.46 \cdot 10^4$

* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl_4 тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{NaUCl_5} > P_{UCl_4}$; $P_{KUCl_5} > P_{UCl_4}$), а из высококонцентрированных – в составе простых молекул ($P_{UCl_4} > P_{NaUCl_5}$; $P_{UCl_4} > P_{KUCl_5}$).

на 1–3 порядка при переходе от смесей UCl_4-LiCl к смесям UCl_4-CsCl [1]. Наибольшие изменения в летучести тетрахлорида урана для рассматриваемых переходов фиксируются при минимальных температурах и концентрациях UCl_4 в расплавах, а также для его расплавленных смесей с наиболее крупными щелочными катионами (K^+ , Cs^+).

Резкое понижение летучести тетрахлорида урана при замене соли-растворителя и при понижении его концентрации в исследованных нами расплавленных смесях происходит, очевидно, в результате комплексообразования (образования анионов UCl_7^{3-} и UCl_6^{2-} в разбавленных растворах, полимерных $U_2Cl_{10}^{2-}$ и $U_3Cl_{14}^{2-}$ – в концентрированных [18]). Подробнее об этом сообщалось ранее [2].

Прочность комплексных анионов, образуемых четырехвалентным ураном, должна возрастать при понижении контрполяризующего воздействия более крупного щелочного катиона (K^+ вместо Na^+) на анионы хлора, входящие состав хлорокомплексных группировок. Это должно приводить к понижению летучести UCl_4 , наиболее значительному – в области с наиболее сильным комплексообразованием UCl_4 – в его разбавленных растворах (с 2–5 мол. %) в расплавленных смесях [2, 19], что и наблюдается экспериментально (табл. 3).

Летучесть тетрахлорида урана для таких разбавленных растворов, найденная в настоящей и наших предыдущих работах [1, 2], показана на рис. 5 при температурах 1173, 1073 и 973 К в зависимости от обратных величин эффективных ионных радиусов щелочных металлов по Шеннону [20]. Также как для термодинамических функций галогенидов различных поливалентных металлов [17, 19, 21, 22] наблюдается практически линейное изменение $\lg f_{UCl_4}$ от $1/r_{M^+}$, что дает возможность оценивать летучесть тетрахлорида урана и из других его расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов.

Более подробное обсуждение причин и закономерностей изменения летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей мы предполагаем провести в нашей следующей статье, в которой будут также представлены результаты некоторых дополнительных экспериментальных исследований.

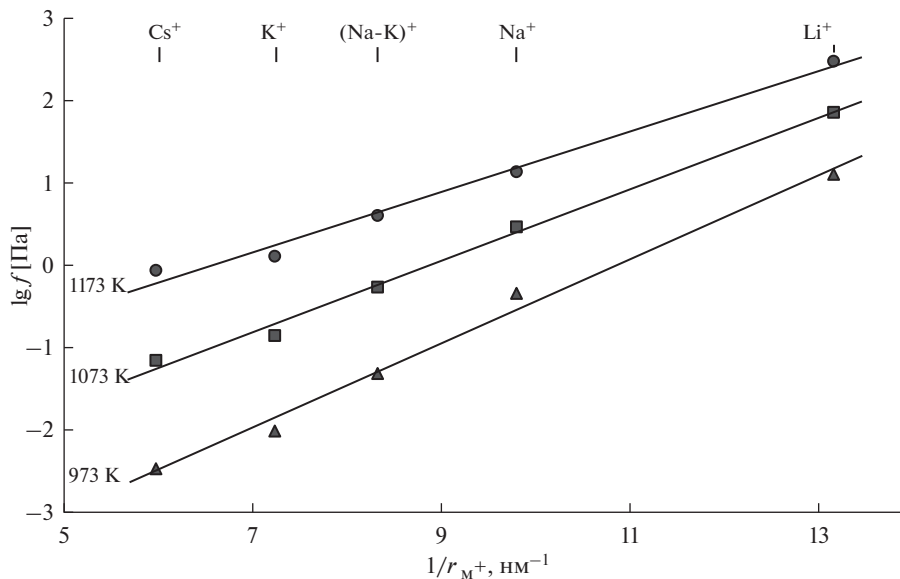


Рис. 5. Изотермы летучести UCl_4 из его разбавленных растворов в расплавленных CsCl, KCl, NaCl, LiCl или эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащих 2.0 мол. % UCl_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены в широком интервале температур летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4 –KCl и UCl_4 –NaCl, содержащих от ~2 до 50 мол. % UCl_4 . Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в них летучих комплексных соединений наиболее вероятного состава $KUCl_5$ и $NaUCl_5$. Найдены температурные и концентрационные зависимости летучести компонентов исследованных расплавов. Отмечена корреляция между летучестью тетрахлорида урана и прочностью образуемых им комплексных хлоридных анионов в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов различного состава.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

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. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров растворов UCl_4 в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl // Расплавы. 2021. № 3. С. 223–232.
3. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. 8. № 9. P. 498–502.
4. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
5. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, New York, Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
6. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.

7. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Худоложкин В.Н., Шерстобитова И.А. Летучести компонентов расплавленных смесей $\text{KCl}-\text{ThCl}_4$ // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 18. С. 33–40.
8. Смирнов М.В., Худоложкин В.Н., Кудяков В.Я., Шерстобитова И.А. Летучесть и активность ThCl_4 и CsCl в их расплавленных смесях // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 20. С. 27–32.
9. Салюлев А.Б. Давление насыщенных паров и термодинамика растворов тетрахлорида гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их бинарных смесях. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1981.
10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
11. 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.
12. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. **10**. P. 129–124.
13. Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of $\text{KCl}-\text{NaCl}$ salts: Part I. Thermodynamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // Metallurg. and Mater. Trans. 1996. **27B**. P. 141–146.
14. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе // Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
15. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
16. 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_4 and UCl_4 // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 23. P. 819–826.
17. 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.
18. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n-NaCl ($n = 3, 4$) molten salts // ACS Appl. Energy Mater. 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
19. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of GaCl_3 and alkali metal chlorides // Radiochemistry. 2004. **46**. № 4. P. 343–347.
22. 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.

VOLATILITY OF SATURATED VAPOR COMPONENTS OF MOLTEN UCl_4-KCl AND UCl_4-NaCl MIXTURES

A. B. Salyulev¹, V. Ya. Kudyakov¹, N. I. Moskalenko¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The volatility of saturated vapor components of molten UCl_4-KCl and UCl_4-NaCl mixtures containing 2, 5, 12, 25, 33, and 50 mol % UCl_4 in the temperature range 880–1300 K was measured using a transpiration technique. The chemical composition of saturated vapors was determined. It is concluded that double compounds of the most probable composition KUCl_5 and NaUCl_5 are present in the vapor phase, making a significant contribution to the total vapor pressure. It was found that the investigated molten mixtures exhibit negative deviations from the ideal behavior, in the direction of lower volatility of uranium tetrachloride.

Keywords: evaporation, volatility, vapor pressure, molten salts, KCl , NaCl , UCl_4

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4-CsCl и 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. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rastvorov UCl_4 v rasplavlennoy ekvimol'noy smesi $NaCl-KCl$ [Volatility of the components of saturated vapors of UCl_4 solutions in a molten equimolar mixture of $NaCl-KCl$] // *Rasplavy*. 2021. № 3. P. 223–232. [In Russian].
3. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1971. **8**. № 9. P. 498–502.
4. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
5. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, New York, Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
6. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. [In Russian].
7. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Khudolozhkin V.N., Sherstobitova I.A. Letuchesti komponentov rasplavlennykh smesey $KCl-ThCl_4$ [Volatility of the components of molten mixtures $KCl-ThCl_4$] // *Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR*. 1972. Issue 18. P. 33–40. [In Russian].
8. Smirnov M.V., Khudolozhkin V.N., Kudyakov V.Ya., Sherstobitova I.A. Letuchest' i aktivnost' $ThCl_4$ i $CsCl$ v ikh rasplavlennykh smesyakh [Volatility and activity of $ThCl_4$ and $CsCl$ in their molten mixtures] // *Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR*. 1973. Issue 20. P. 27–32. [In Russian].
9. Salyulev A.B. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamika rastvorov tetrakhlorida gafniya v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesyakh [Saturated vapor pressure and thermodynamics of hafnium tetrachloride solutions in molten alkali metal chlorides and their binary mixtures]. Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk, 1981. [In Russian].
10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
11. 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 seminar. Krasnodar: Krasnodar. politekh. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
12. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
13. Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of $KCl-NaCl$ salts: Part I. Thermodynamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // *Metallurg. and Mater. Trans.* 1996. **27B**. P. 141–146.
14. 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].
15. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
16. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of $ThCl_4$ and UCl_4 // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
17. 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.
18. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n-NaCl ($n = 3, 4$) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
19. Smirnov M.V. Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. [In Russian].
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of $GaCl_3$ and alkali metal chlorides // *Radiochemistry*. 2004. **46**. № 4. P. 343–347.
22. 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.