

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

ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ UCl_4 – $RbCl$

© 2022 г. А. Б. Салюлев^{а, *}, В. Я. Кудряков^б, Н. И. Москаленко^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^бРедакция журнала “Расплавы”, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Методом потока измерены впервые летучести UCl_4 и $RbCl$ из их расплавленных смесей, содержащих 2.0, 5.0, 12.3, 25.2, 32.6 и 48.8 мол. % UCl_4 , в интервале температур 890–1200 К. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в паровой фазе, наряду с мономерами UCl_4 , $RbCl$ и димерами Rb_2Cl_2 , в соизмеримых количествах двойных соединений наиболее вероятного состава $RbUCl_5$. Показано, что при варьировании температуры и концентрации расплавленных смесей UCl_4 – $RbCl$, имеющих значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, летучесть тетраоксида урана может изменяться на несколько порядков своей величины. Обсуждены закономерности изменения летучести тетраоксида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов. Экспериментальные факты, установленные нами ранее и в настоящей работе, свидетельствуют о том, что в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов ионы U^{4+} входят в состав комплексных анионных группировок, прочность которых возрастает при понижении концентрации ионов урана в растворах и уменьшении контрполяризующего воздействия на них со стороны щелочных катионов при переходе от $LiCl$ к $CsCl$. Это приводит к понижению летучести UCl_4 в том же направлении. Наблюдается практически линейное изменение $\lg f_{UCl_4}$ в зависимости от обратного радиуса (ионного момента) щелочных катионов.

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

DOI: 10.31857/S0235010622040090

ВВЕДЕНИЕ

При организации процессов получения металлического урана высокотемпературными методами и регенерации отработанного ядерного топлива на его основе необходимо знать летучести компонентов насыщенных паров расплавленных солевых смесей, содержащих соединения урана, в частности, его тетраоксид. Летучесть, характеризующая переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например, UCl_4 , $MUCl_5$ в случае тетраоксида урана – наиболее ценного и легколетучего компонента расплавов UCl_4 – MCl , где M – щелочной металл), является важным параметром высокотемпературных процессов. С ней, в частности, связаны возможные потери компонентов солевых расплавов в результате испарения. Наряду с практической значимостью, изучение летучестей может дать ценную информацию относительно взаимодействия солевых компонентов как в жидкой, так и в паровой фазах.

Ранее нами впервые была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей UCl_4-CsCl и UCl_4-LiCl [1], $UCl_4-(NaCl-KCl, 1:1)$ [2], а также UCl_4-KCl и UCl_4-NaCl [3]. С целью выявления и уточнения закономерностей ее изменения у расплавов различного состава мы измерили дополнительно летучесть компонентов и химический состав паров для расплавленных смесей UCl_4-RbCl в широких интервалах температур и концентраций. В литературе таких данных нет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорид рубидия марки “х. ч.”, тщательно осушенный [2]. Безводный тетрахлорид урана (с атомным отношением $Cl/U \sim 3.95$, по данным химического анализа) синтезировали хлорированием двуокиси урана тетрахлоридом углерода марки “ос. ч.” с последующей многократной дистилляцией полученного продукта [4–6]. Соли, взятые в требуемых соотношениях, сплавляли в кварцевых пробирках в инертной атмосфере. Подробнее методика подготовки солей была описана ранее [2].

Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4-RbCl определяли методом переноса [7] с помощью кварцевого измерительного прибора по отработанной методике [1, 2, 8, 9]. Измерения проводили в условиях, обеспечивающих термодинамическое равновесие между расплавленной солевой и паровой фазами и незначительный (не более 0.3–0.5%) вклад диффузионной составляющей в общий перенос паров из испарителя в конденсатор прибора [2, 7–10].

Для опытов брали достаточно большие навески плавов солей (по 20–40 г). Изменение их состава из-за частичного испарения компонентов при проведении экспериментов не превышало 0.2%. В качестве газа-носителя использовали очищенный гелий марки “ос. ч.” 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 ± 1 К. Собранные конденсаты паров смывали бидистиллированной водой и анализировали на содержание урана и рубидия. Уран находили весовым или фотоколориметрическим методом с арсеназо III, щелочной металл – по атомно-абсорбционным спектрам на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, США. Ошибки определения урана и рубидия, в зависимости от их содержания в конденсатах паров и применявшегося метода анализа, составляли от 2 до 10%.

Более подробное описание конструкции измерительной ячейки, методики проведения опытов и определения состава возгонов паров дано в работах [1, 2, 8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что для всех расплавленных смесей UCl_4-RbCl содержание тетрахлорида урана в насыщенных парах повышается с ростом температуры и концентрации UCl_4 в расплаве (рис. 1).

Изменение состава паровой фазы с составом солевых расплавов показано на рис. 2 в виде изотерм для 973, 1073 и 1173 К. Здесь же приведена изотерма для 1073 К, построенная в предположении идеального поведения расплавленных смесей UCl_4-RbCl (кривая 4) с учетом литературных данных по давлению насыщенных паров над чистыми жидкими $RbCl$ [11, 12] и UCl_4 [5, 13]. Видно, что расплавленные смеси UCl_4-RbCl значительно отклоняются от идеального поведения (тем в большей степени, чем ниже температура) в сторону меньших летучестей тетрахлорида урана, очевидно, из-за его комплексобразования в расплавах. Рассматриваемые расплавленные смеси, содержащие менее 27–36 мол. % UCl_4 , в интервале температур 973–1173 К при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться тетрахлоридом урана (см. рис. 2) несмотря на то, что последний является самым легколетучим индивидуальным компо-

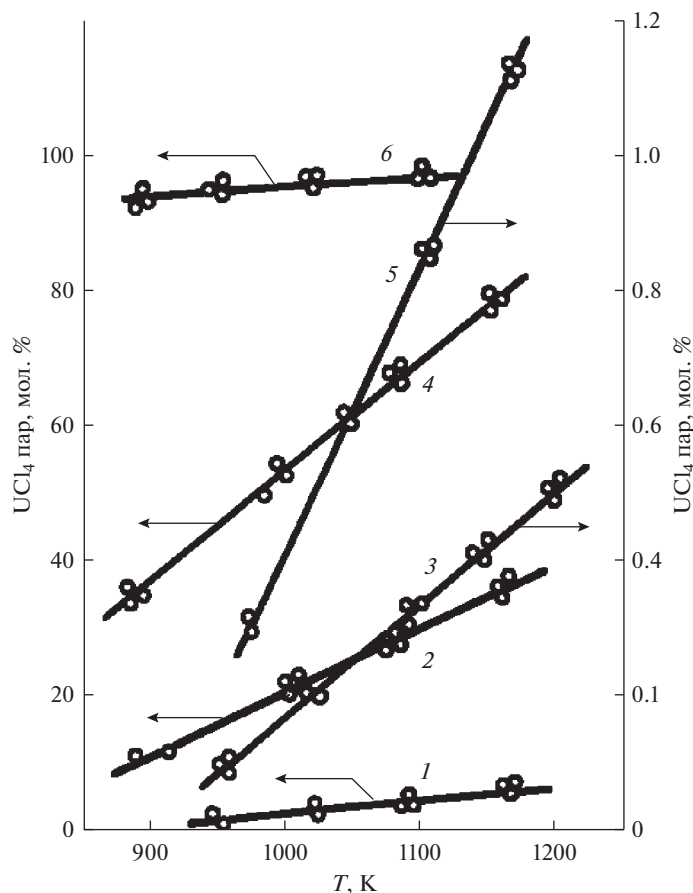


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации UCl_4 в насыщенных парах расплавленных смесей UCl_4 – $RbCl$, содержащих: 1 – 12.3; 2 – 25.2; 3 – 2.0; 4 – 32.6; 5 – 5.0; 6 – 48.8 мол. % UCl_4 .

ментом. Напротив, более концентрированные растворы UCl_4 будут при указанных условиях обедняться, а пары обогащаться тетрахлоридом по сравнению с расплавом.

При усилении комплексобразования (упрочнении хлорокомплексов $U(IV)$) в расплавленных смесях UCl_4 – MCl по мере уменьшения температуры и ионного момента щелочных катионов (M^+) в ряду от Li^+ к Cs^+ концентрационная область расплавов, обогащающихся при неизотермических условиях легколетучим тетрахлоридом урана, закономерно расширяется (табл. 1) и, наоборот, сужается при противоположном направлении изменения как температуры, так и ионного момента M^+ . 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), не достигая все же концентраций, соответствующих идеальному взаимодействию компонентов в системе [1, 3]. Отмеченные зависимости очень важны с практической точки зрения.

Летучесть компонентов расплавленных смесей UCl_4 – $RbCl$ как и ранее [1–3, 8–10] была рассчитана по известным соотношениям [2, 7] из экспериментальных данных по

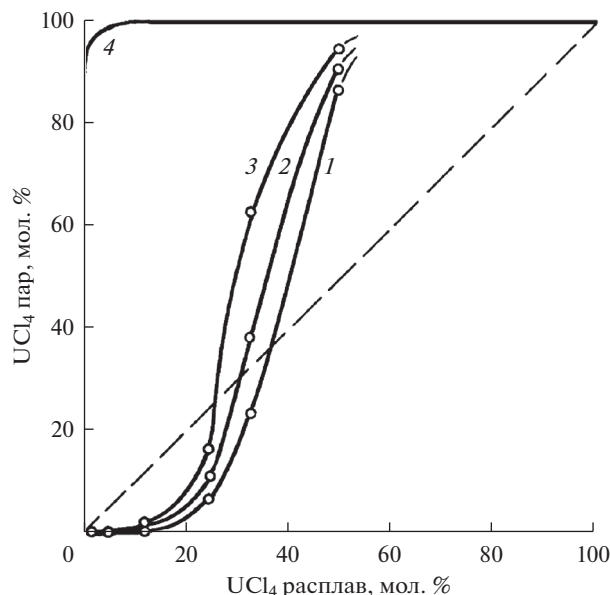


Рис. 2. Изменение концентрации UCl_4 в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей UCl_4-RbCl при 973 (1), 1073 (2) и 1173 К (3); для идеального поведения смесей при 1073 К (4).

количеству и элементному составу возгонов, отбираемых в условиях равновесия жидкой и паровой фаз, в предположении, что в паровую фазу из солевого расплава хлориды урана и рубидия переходят только в виде мономерных молекул (UCl_4 , $RbCl$). Найденные таким способом летучести UCl_4 и $RbCl$ меняются с температурой согласно уравнениям вида $\lg f = A - B/T$. Значения постоянных A и B , определенных из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2 с указанием среднеквадратичного разброса экспериментальных точек, Δ .

Известно, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, наряду с мономерными и димерными (например, UCl_4 , $RbCl$, Rb_2Cl_2), незначительными количествами полимерных молекул (например, Rb_3Cl_3 , Rb_4Cl_4 и т.п.) также смешанные соединения (например, $RbUCl_3$) [5–7, 11–17]. Тем не менее рассчитанные нами летучести компонентов очень полезны на практике, поскольку они характеризуют суммарную способность каждого компонента расплавленных смесей – хлоридов урана или рубидия переходить в паровую фазу независимо от того, в виде каких молекулярных форм

Таблица 1. Составы расплавленных смесей UCl_4 с хлоридами щелочных металлов с одинаковой концентрацией тетрахлорида урана в расплаве и в насыщенных парах*

Смесь	UCl_4-CsCl [1]		UCl_4-RbCl эта работа		UCl_4-KCl [3]		$UCl_4-(KCl-NaCl, 1:1)$ [2]	
	T, К	[UCl_4], мол. %	973	1173	973	1173	973	1173
	973	40	973	1173	973	1173	973	1173
		35	36	27	31	23	27	17

* У расплавленных смесей UCl_4-NaCl [3] и UCl_4-LiCl [1] при всех температурах и концентрациях пар обогащен легколетучим тетрахлоридом урана.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ разных концентраций

[UCl_4], мол. %	T , К	n^*	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta$ [Па]					
			UCl_4			RbCl		
			A	B	Δ	A	B	Δ
2.0	950–1200	14	10.9	13 100	0.07	11.4	9800	0.02
5.0	990–1170	10	11.4	13 200	0.03	11.4	9800	0.02
12.3	950–1160	10	11.7	12 700	0.03	11.5	10 100	0.02
25.2	900–1150	11	12.0	11 900	0.01	10.7	9500	0.01
32.6	890–1150	12	11.9	11 100	0.02	9.2	8000	0.03
48.8	890–1100	12	12.2	8800	0.01	9.9	7400	0.03

* Количество экспериментальных точек.

** По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl_4 тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{\text{RbUCl}_5} > P_{\text{UCl}_4}$), а хлорид рубидия – в виде мономеров ($P_{\text{RbCl}} > P_{\text{Rb}_2\text{Cl}_2} > P_{\text{RbUCl}_5}$). У расплавов с высокой концентрацией UCl_4 вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ($P_{\text{UCl}_4} > P_{\text{RbUCl}_5}$; $P_{\text{RbUCl}_5} > P_{\text{RbCl}} > P_{\text{Rb}_2\text{Cl}_2}$).

он испаряется, а также оценивать относительную улетучиваемость различных компонентов в случае сложных смесей [2, 7].

Летучесть тетрахлорида урана увеличиваются при повышении температуры и его концентрации в расплавленных смесях $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ (рис. 3). При концентрациях свыше 33–38 мол. % UCl_4 и температурах 973–1173 К она становится больше летучести RbCl . Летучесть же хлорида рубидия, которая также возрастает с температурой, при понижении его концентрации в жидкой фазе сначала медленно уменьшается, достигая своего минимума у расплавов с 73–67 мол. % RbCl , после чего, наоборот, начинает возрастать и у расплавов со своей минимальной концентрацией (51.2 мол. %) уже заметно превышает летучесть расплава индивидуального хлорида рубидия (рис. 3). Такой же тип концентрационных зависимостей летучестей хлоридов щелочных металлов наблюдался нами ранее для родственных расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--MCl}$ ($M = \text{Cs, K, Na, Li}$ и NaCl--KCl) [1–3] и $\text{ThCl}_4\text{--MCl}$ ($M = \text{Cs, Rb, K, Na, Li}$) [18]. Аномальный концентрационный ход изменения f_{MCl} для упомянутых расплавов был связан с преимущественным испарением хлоридов щелочных металлов не только в виде мономеров и димеров MCl и M_2Cl_2 , но и в составе их двойных соединений с соответствующим более летучим тетрахлоридом. Из последних, согласно литературным сведениям [15] и результатам наших исследований [1–3, 18], преобладают комплексы типа MUCl_5 и MThCl_5 . Таким образом:

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

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

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

Вклад газообразных комплексов RbUCl_5 в летучесть хлорида рубидия становится заметным, начиная с 27–33 мол. % UCl_4 , и становится наибольшим у расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ с максимальной концентрацией тетрахлорида урана (рис. 3).

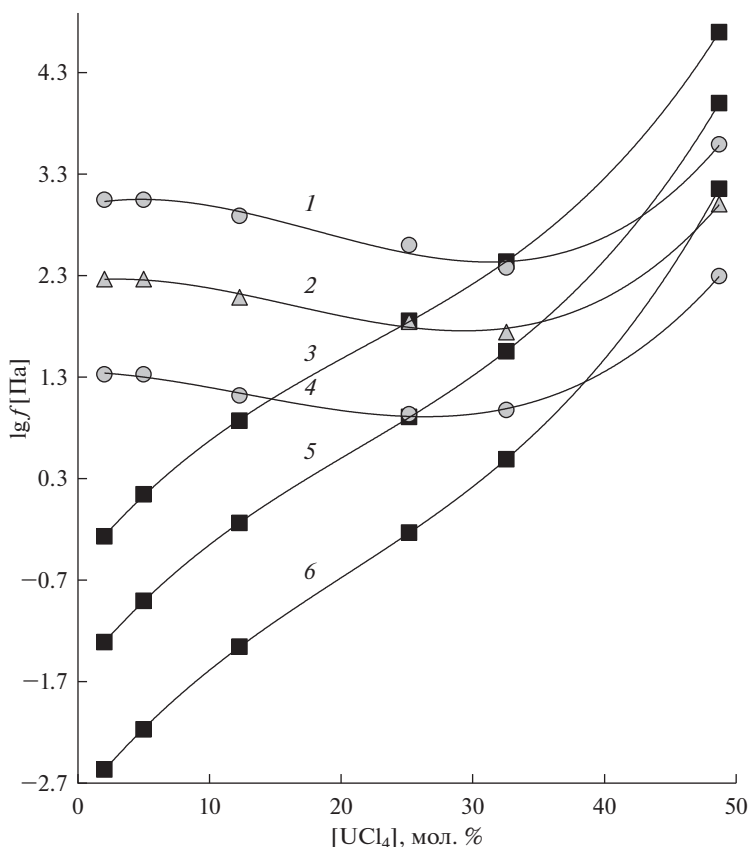


Рис. 3. Изотермы летучести компонентов расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-RbCl}$: 1, 2, 4 – RbCl , 3, 5, 6 – UCl_4 ; 1, 3 – 1173 К, 2, 5 – 1073 К, 4, 6 – 973 К.

При варьировании температуры и концентрации расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-RbCl}$ летучесть тетрахлорида урана может изменяться на несколько порядков своей величины, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 3.

Сопоставляя наши экспериментальные данные по летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов (настоящая работа и [1–3]), можно констатировать, что она сильно возрастает с температурой и концентрацией UCl_4 в расплаве, причем тем значительнее, чем крупнее щелочной катион. Так, например, при увеличении температуры с 973 до 1173 К расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$ летучесть тетрахлорида повышается приблизительно в 23 и 18 раз для его самых разбавленных (2 мол. %) и концентрированных (50 мол. %) растворов, соответственно, в то время как для расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$ при тех же условиях f_{UCl_4} возрастает в 250 и в 28 раз [1]. При повышении содержания UCl_4 в расплавленных смесях $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$ с 2 до 50 мол. % летучесть тетрахлорида повышается примерно в 330 и 260 раз при температурах, соответственно, 973 и 1173 К, в то время как у расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$ при тех же условиях она возрастает в 180000 и в 20000 раз [1]. При неизменных концентрации и температуре летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей резко понижается с уменьшением ионного момента

Таблица 3. Летучесть* тетраоксида урана (f_{UCl_4}) из расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$

$[\text{UCl}_4]$, мол. %	2.0	5.0	12.3	25.2	32.6	48.8
T , К	f_{UCl_4} , Па					
973	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$6.82 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	$5.89 \cdot 10^{-1}$	3.10	$1.43 \cdot 10^3$
1073	$4.91 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$7.31 \cdot 10^{-1}$	8.12	$3.59 \cdot 10^1$	$9.97 \cdot 10^3$
1173	$5.40 \cdot 10^{-1}$	1.40	7.47	$7.16 \cdot 10^1$	$2.74 \cdot 10^2$	$4.99 \cdot 10^4$

* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl_4 тетраоксид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{\text{RbUCl}_5} > P_{\text{UCl}_4}$), а из высококонцентрированных – в составе простых молекул ($P_{\text{UCl}_4} > P_{\text{RbUCl}_5}$).

щелочных катионов от Li^+ к Cs^+ (рис. 4): приблизительно в 3700–340 раз для разбавленных (2 мол. %) и в 6.8–4.3 раза для концентрированных (50 мол. %) растворов UCl_4 при 973–1173 К. Наибольшие изменения в летучести тетраоксида 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 (Rb^+ , Cs^+).

Летучесть тетраоксида урана из его расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов, определенная в настоящей и наших других работах [1–3], показана на рис. 4 для растворов нескольких концентраций при 1073 К в зависимости от ионных моментов щелочных катионов (обратных величин их эффективных ионных радиусов по Шеннону [19]). Эти зависимости, например, для растворов с 2, 12, 25 и 50 мол. % UCl_4 при указанной температуре, можно аппроксимировать соответствующими уравнениями, рассчитанными методом наименьших квадратов:

$$\lg f = -4.04 + 0.451/r_{\text{M}^+} \quad (2 \text{ мол. \%}, R^2 = 0.98),$$

$$\lg f = -2.94 + 0.431/r_{\text{M}^+} \quad (12 \text{ мол. \%}, R^2 = 0.99),$$

$$\lg f = -1.67 + 0.380/r_{\text{M}^+} \quad (25 \text{ мол. \%}, R^2 = 0.99),$$

$$\lg f = 3.27 + 0.069/r_{\text{M}^+} \quad (50 \text{ мол. \%}, R^2 = 0.36).$$

Здесь f – летучесть UCl_4 , Па; r_{M^+} – эффективный ионный радиус соответствующего щелочного катиона соли-растворителя по Шеннону, нм; R^2 – коэффициент детерминации, характеризующий достоверность аппроксимации.

За исключением самого концентрированного раствора наблюдается практически линейное (с высоким коэффициентом R^2) изменение f_{UCl_4} от $1/r_{\text{M}^+}$, также как это было установлено для термодинамических функций галогенидов различных поливалентных металлов [18, 20–22]. С помощью найденных зависимостей, по-видимому, можно оценивать летучесть тетраоксида урана из его экспериментально еще не исследованных растворов в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов, используя в качестве эффективного ионного радиуса катиона соли-растворителя среднеарифмети-

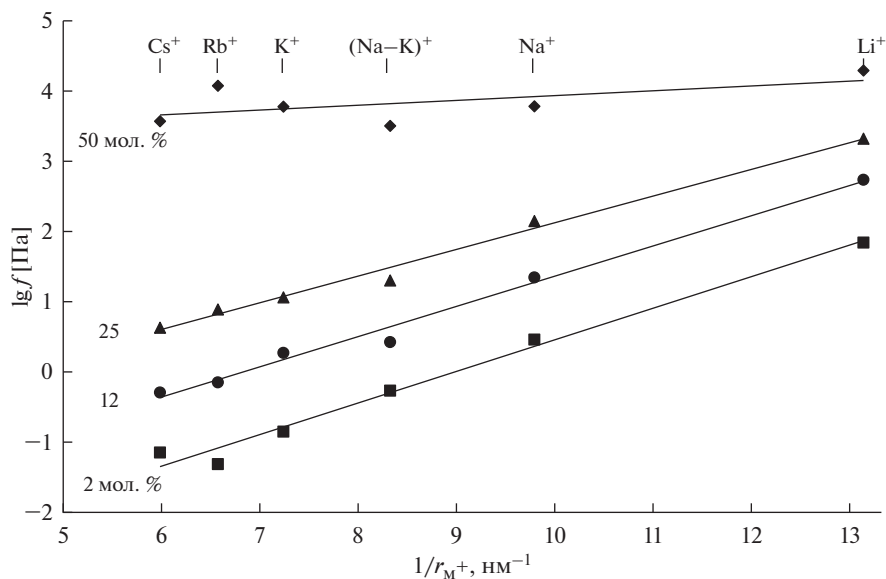


Рис. 4. Летучесть тетрахлорида урана при 1073 К из его расплавленных смесей с CsCl, KCl, (NaCl–KCl, 1 : 1), NaCl, LiCl [1–3] и с RbCl при различных концентрациях UCl_4 .

ческое значение радиусов разных щелочных катионов, также как это уже делось ранее, например в [2, 20, 22].

Таким образом, четырехвалентный уран, как и многие другие химические элементы с высокой валентностью, в расплавленных хлоридах щелочных металлов выступает в качестве мощного комплексобразователя, поэтому его растворение сопровождается существенными перегруппировками связей частиц, приводящих к образованию прочных комплексных анионов типа UCl_7^{3-} и UCl_6^{2-} в разбавленных растворах, полимерных $\text{U}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ и $\text{U}_3\text{Cl}_{14}^{2-}$ – в концентрированных [23]. Отметим, что комплексные ионы тех же стехиометрических составов были зафиксированы с помощью спектроскопии КРС в расплавленных смесях родственных систем $\text{ThCl}_4\text{--MCl}$ ($M = \text{Cs--Li}$) [24]. Комплексообразование проявляется в резком понижении летучести компонентов расплавленных смесей, в результате чего не только UCl_4 , но и такие летучие соединения, как ThCl_4 , TiCl_4 , HfCl_4 , GaCl_3 , AlCl_3 , TaCl_5 , UCl_4 [7, 12, 15, 18, 21, 22, 25, 26] удерживаются в расплавах даже при высоких температурах.

Прочность комплексных анионов, образуемых четырехвалентным ураном, должна возрастать при понижении его концентрации в исследованных нами расплавленных смесях ([1–3], эта работа) и контрполяризующего воздействия щелочных катионов в ряду от Li^+ к Cs^+ 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, 20], что и наблюдается экспериментально (табл. 3, рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены в широком интервале температур летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$, содержащих 2–48.8 мол. % UCl_4 . Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в них летучих комплексных соединений наиболее вероятного состава RbUCl_5 .

С учетом наших ранее проведенных исследований рассмотрены закономерности изменения летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов. В частности установлено, что она сильно (на несколько порядков своей величины) возрастает с температурой и концентрацией UCl_4 в расплаве. При неизменных концентрации и температуре летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей резко понижается с уменьшением ионного момента щелочных катионов солей-растворителей от Li^+ к Cs^+ . 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 (Rb^+ , Cs^+).

Обсуждена 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 $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ // Радиохимия. 1979. **21**. № 1. С. 18–21.
2. Salyulev A.B., Kudiyakov 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 $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ // Расплавы. 2021. № 5. С. 533–542.
4. 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.
5. 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.
6. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
7. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.
8. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Худоложкин В.Н., Шерстобитова И.А. Летучести компонентов расплавленных смесей KCl--ThCl_4 // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. № 18. С. 33–40.
9. 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. № 20. С. 27–32.
10. 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.
11. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
12. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // Успехи термодинамики расплавов: материалы Весесоюзного семинара. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
13. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. **10**. P. 129–134.
14. Motalov V.B., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Molecular and ionic associates in vapor over rubidium chloride // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **75**. № 9. P. 1407–1412.

15. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе. Дисс. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
16. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
17. 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.
18. 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.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
20. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
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.
23. 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.
24. 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.
25. Linga H. Vapour pressure of basic alkali chloride–aluminium chloride melts // Thesis. Trondheim, 1979.
26. 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.

VOLATILITY OF SATURATED VAPOR COMPONENTS OF MOLTEN $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ MIXTURES

A. B. Salyulev¹, V. Ya. Kudyakov², N. I. Moskalenko¹

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

²*Editorial office of the journal "Rasplavy", Yekaterinburg, Russia*

For the first time, the volatilities of UCl_4 and RbCl from their molten mixtures containing 2.0, 5.0, 12.3, 25.2, 32.6, and 48.8 mol. % UCl_4 have been measured in the temperature range 890–1200 K using the transpiration technique. The chemical composition of the saturated vapors is determined. The commensurate amounts of double compounds of the presumably RbUCl_5 composition are found to be present in the vapor phase along with UCl_4 and RbCl monomers and Rb_2Cl_2 dimmers. The molten mixtures are found to exhibit the significant negative deviations from ideal behavior. It is shown that the variation of temperature and concentration of molten $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ mixtures can to change the volatility of uranium tetrachloride by several orders of magnitude. The regularities in the change in the uranium tetrachloride volatility from its molten mixtures with various alkali metal chlorides are discussed. The experimental data obtained by us earlier and in this work indicate that, in the medium of molten alkali metal chlorides, U^{4+} ions are part of complex anion groups, the strength of which increases with decreasing uranium ion concentration in solutions or decreasing counterpolarizing effect of alkaline cations on the anion groups during transition from LiCl to CsCl . This leads to a decrease in the volatility of UCl_4 in the same direction. The change in $\lg f_{\text{UCl}_4}$ as a function of the inverse radius (ionic moment) of the alkaline cation is almost linear.

Keywords: evaporation, volatility, vapor pressure, molten salts, RbCl , UCl_4

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$ i $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$ [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$ and $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$] // 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 nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey $\text{UCl}_4\text{-KCl}$ i $\text{UCl}_4\text{-NaCl}$ [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures $\text{UCl}_4\text{-KCl}$ and $\text{UCl}_4\text{-NaCl}$] // Rasplavy. 2021. № 5. P. 533–542. [In Russian].
4. 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.
5. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
6. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
7. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. [In Russian].
8. 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. № 18. P. 33–40. [In Russian].
9. 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. № 20. P. 27–32. [In Russian].
10. 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. 172 p. [In Russian].
11. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
12. 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. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
13. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. **10**. P. 129–134.
14. Motalov V.B., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Molecular and ionic associates in vapor over rubidium chloride // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **75**. № 9. P. 1407–1412.
15. 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].
16. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
17. 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.
18. 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.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. **A32**. P. 751–767.
20. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
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.
23. 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.
24. 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.
25. Linga H. Vapour pressure of basic alkali chloride–aluminium chloride melts // Thesis. Trondheim, 1979.
26. 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.