

03.88.03

D/Q/QI-14

# COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS TETRACLORUROS DE CIRCONIO Y HAFNIO

Jrle  
G.Ares y J.Bothol

Osvaldo

JULIO, 1988

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO  
GERENCIA DESARROLLO  
DEPARTAMENTO QUIMICA  
DIVISION QUIMICA INORGANICA

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS TETRACLORUROS DE  
CIRCONIO Y HAFNIO

O. Ares y J. Botbol

Julio, 1988

INDICE

|                                                                | pág. |
|----------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCCION                                                   | 2    |
| PROPIEDADES DE LOS TETRACLORUROS DE CIRCONIO Y<br>HAFNIO PUROS | 4    |
| Densidad                                                       | 5    |
| Propiedades de transporte                                      | 8    |
| Tensión superficial                                            | 10   |
| Diagrama de fases                                              | 11   |
| Constantes críticas                                            | 14   |
| Propiedades termodinámicas                                     | 15   |
| VALORES SELECCIONADOS                                          | 22   |
| Tabla de valores seleccionados                                 | 23   |
| Notas                                                          | 27   |
| SISTEMAS CON VARIOS COMPONENTES                                | 32   |
| Sistemas con compuestos homólogos de circonio<br>y hafnio      | 33   |
| Sistemas con cloruros alcalinos                                | 44   |
| Sistemas binarios                                              | 44   |
| Sistemas ternarios                                             | 56   |
| Clorocirconatos y clorohafniatos                               | 60   |
| Presión de vapor y otras propiedades                           | 64   |
| Sistemas con cloruros no alcalinos                             | 95   |
| Sistemas binarios                                              | 95   |
| Sistemas ternarios                                             | 105  |
| BIBLIOGRAFIA                                                   | 114  |

## INTRODUCCION

En el curso de los trabajos desarrollados en la División Química Inorgánica, vinculados con la metalurgia extractiva del circonio, se ha notado con frecuencia la dificultad de conseguir valores de propiedades fisicoquímicas, así como de establecer criterios de confiabilidad de los mismos basados en la comparación entre distintas fuentes.

Dado que el interés en el tema tiene vigencia, se consideró necesario realizar una búsqueda bibliográfica sistemática de los datos publicados de los tetracloruros de circonio y hafnio, y reunir el material, convenientemente ordenado, para facilitar su disponibilidad.

En la primera sección se consignan todos los resultados hallados, incluyendo los de distintas fuentes referidos a una misma propiedad, en este caso ordenados cronológicamente.

En la sección siguiente figura un conjunto de datos seleccionados y notas que indican el criterio seguido. En general, éste surge de la simple inspección de los datos publicados; en otros casos se siguieron los criterios generalmente aceptados en la bibliografía. En ausencia de resultados experimentales se hicieron estimaciones por medio de correlaciones empíricas. El fin perseguido fue obtener un conjunto de valores de propiedades fisicoquímicas completo e internamente coherente.

La búsqueda se extendió a sistemas que contienen otros cloruros, debido a su importancia, actual o potencial, en procesos y operaciones tales como:

- Obtención de los metales por reducción de los tetracloruros, por vía metalotérmica (como en proceso Kroll) y electrolítica (en cloruros y /o fluoruros fundidos).
- Separación de los tetracloruros de circonio y hafnio, para producción de los metales de calidad nuclear, por destilación a alta presión, destilación extractiva (en presencia de otros cloruros), sublimación fraccionada, descomposición fraccionada de los clorometalatos alcalinos, etc.
- Purificación de los tetracloruros por reacción selectiva con cloruros alcalinos sólidos o líquidos.
- Transporte y almacenamiento.

En general se expone un breve resumen de la información publicada con el fin de indicar la índole de ésta, como guía en la búsqueda del dato de interés; por el mismo motivo no se ha considerado necesario mejorar la calidad de las reproducciones de gráficos y tablas, que se incluyen sólo como muestra de la extensión y el alcance de los trabajos. Muchas citas bibliográficas se colocaron sólo en tablas y figuras con el fin de hacer más ágil la lectura del texto.

PROPIEDADES DE LOS TETRACLORUROS DE CIRCONIO Y HAFNIO PUROS

Esta sección contiene el total de los valores numéricos hallados en la bibliografía, de las propiedades de los tetracloruros de circonio y hafnio puros.

DENSIDAD

|                          | <u>Densidad del <math>ZrCl_4</math> sólido</u> |                                        |
|--------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Walter, 1908             | Densidad a 24 °C                               | 2,7669 g cm <sup>-3</sup>              |
| Venable y Bell, 1916     | Densidad a 15 °C                               | 2,803 g cm <sup>-3</sup>               |
| Hönigschmid y col., 1924 | Densidad a temp.amb.                           | 2,80 g cm <sup>-3</sup>                |
| Klemm, 1926              | Volumen molar a tem.amb.                       | 83,1 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> |
| Klemm y col., 1928       | Coef. de dilatación cúbica medio, 20 a 100 °C  | 89.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>   |
| Sapper, 1932             | Densidad a - 183 °C                            | 2,82 g cm <sup>-3</sup>                |
| Biltz y Sapper, 1932     | Volumen molar a 0 °K                           | 82,5 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> |

Densidades en el punto triple (g cm<sup>-3</sup>)

|                            | <u>Temp. (°C)</u> | <u>Líquido</u> | <u>Vapor</u> |
|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|
| <u><math>ZrCl_4</math></u> |                   |                |              |
| Nisel'son, 1961            | 434               | 1,64           | 0,143        |
| Nisel'son y Sokolova, 1962 | 435,5             | 1,65           | 0,145        |
| Denisova y col., 1967      | 437,3             | 1,65           | 0,125        |
| <u><math>HfCl_4</math></u> |                   |                |              |
| Nisel'son, 1961            | 432               | 1,82           | 0,45         |
| Nisel'son y Sokolova, 1962 | 433,2             | 1,86           | 0,30         |
| Nisel'son y col., 1965     | 432,0             | 1,91           | 0,29         |
| Denisova y col., 1967      | 432,0             | 1,82           | 0,435        |

Nisel'son y Sokolova, 1962 Coeficientes de dilatación cúbica del líquido en el punto triple:

$ZrCl_4$  : 0,00728 °C<sup>-1</sup>

$HfCl_4$  : 0,0194 °C<sup>-1</sup>

# Densidades de líquido y vapor saturados

Densidad,  $D$ , en  $\text{g cm}^{-3}$ , y volumen molar,  $V$ , en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , en función de la temperatura,  $T$ , en  $^{\circ}\text{C}$ :

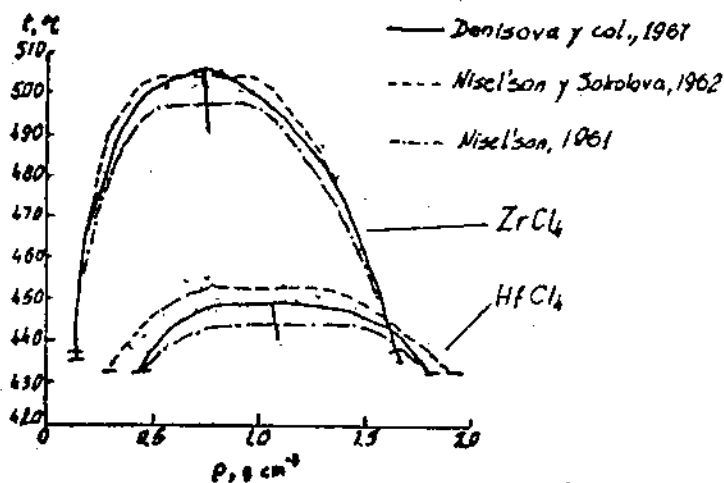
Nisel'son y col., 1965

$\text{ZrCl}_4$  líquido, 438,0 a 493,5  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $D = 1,63 - 0,0047 (T-438,0) + 0,036$   
 $\text{HfCl}_4$  líquido, 432,0 a 447,5  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $D = 1,91 - 0,025 (T-432,0) + 0,066$

Denisova y col., 1967

$\text{ZrCl}_4$  líquido, 460 a 503  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $V = 169 - 1,908 (T-437,3) + 0,04822 (T-437,3)^2 + 6,0$   
 $\text{HfCl}_4$  líquido, 438 a 448  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $V = 200 - 5,721 (T-432,0) + 0,40 (T-432,0)^2 + 5,0$   
 $\text{ZrCl}_4$  vapor, 437,3 a 503  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $V = 1830 - 21,63 (T-437,3) + 10$   
 $\text{HfCl}_4$  vapor, 432,0 a 448  $^{\circ}\text{C}$ :  
 $V = 736 - 16,692 (T-432,0) - 0,6 (T-432,0)^2 + 10$

Denisova y col., 1967



Densidad del gas

- Friend y col., 1930 No hay evidencia de asociación en el vapor de  $ZrCl_4$  a 1 atm, entre 400 y 700 °C.
- Rahlfis y Fischer, 1933 La densidad del vapor de  $ZrCl_4$  no se aparta de la ideal en más de 1,5 %, entre 300 y 1100 °C a 0,5 atm.
- Moore y Tyree, 1954 Se observa disociación del  $ZrCl_4$  solo a bajas presiones y temperaturas mayores de 1900 °C.
- Tsirel'nikov y col., 1962 El vapor de  $HfCl_4$  se comporta idealmente excepto cerca del punto de sublimación, a presiones mayores de 1 atm, donde se observan desviaciones positivas.
- Denisova y Bystrova, 1972 Coeficientes de la ecuación del virial:
- $Z = PV/RT = 1 + B/V + C/V^2$ : válidos entre 5 y 50 atm; V en  $cm^3/mol$ .

| Temp.<br>(°C) | $ZrCl_4$ |        | $HfCl_4$ |       |
|---------------|----------|--------|----------|-------|
|               | B        | C      | B        | C     |
| 440           | - 618    | 172000 | - 436    | 91500 |
| 460           | - 562    | 144000 | - 397    | 81000 |
| 480           | - 507    | 117000 | - 359    | 70000 |
| 500           | - 457    | 86000  | - 324    | 59000 |
| 520           | - 408    | 68000  | - 290    | 49000 |

El comportamiento es ideal a volúmenes mayores de 20000  $cm^3/mol$ ; las desviaciones son muy grandes a volúmenes menores de 500  $cm^3/mol$ .

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Viscosidad del líquido saturado

( $\mu$  en cP; T en °C)

Nisel'son y col., 1965

ZrCl<sub>4</sub>, 438 a 487 °C:

$$\mu = 0,3809 - 6,49 \cdot 10^{-3} \cdot (T-438) + 5,077 \cdot 10^{-5} \cdot (T-438)^2 \pm 0,011$$

Nisel'son y col., 1967

HfCl<sub>4</sub>, 432 a 438 °C:

$$\mu = 0,259 - 0,0104 \cdot (T-432) \pm 0,024$$

Viscosidad del vapor saturado

( $\mu$  en cP; T en °C)

ZrCl<sub>4</sub>, 417 a 483 °C:

Nisel'son y col., 1965

$$\mu = -0,126 + 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,36 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \pm 0,0030$$

Nisel'son y col., 1967

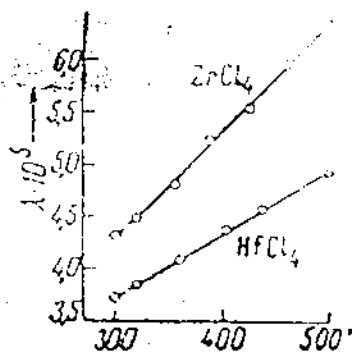
HfCl<sub>4</sub>, 431 a 445 °C:

$$\mu = -0,374 + 0,99 \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 0,018$$

### Conductividad térmica del gas

Tsirel'nikov y col., 1961

|     | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> |
|-----|-------------------|-------------------|
| 300 | 4,31              | 3,67              |
| 350 | 4,87              | 3,95              |
| 400 | 5,43              | 4,26              |
| 450 | 5,96              | 4,58              |
| 500 | 6,35              | 4,89              |

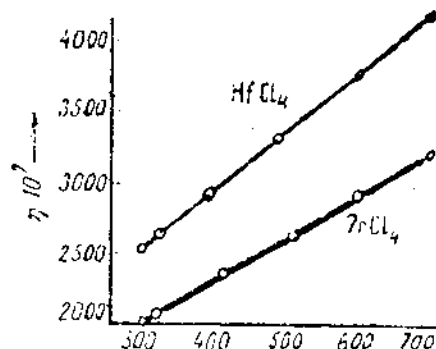


Conductividad, en  $10^{-5}$  cal/cm.s.°C a 1 atm

### Viscosidad del gas

Tsirel'nikov y col., 1961

| T °C | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> |
|------|-------------------|-------------------|
| 300  | 1970              | 2680              |
| 400  | 2265              | 3060              |
| 500  | 2640              | 3505              |
| 600  | 2970              | 3870              |
| 700  | 3230              | 4150              |



Viscosidad en  $10^{-7}$  Poise, a 1 atm

### Conductividad eléctrica del sólido

Alekseeva y col., 1973

Parte conductancia intrínseca de la conductividad eléctrica, en  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 25 a 440 °C:

ZrCl<sub>4</sub>:  $\log \kappa = (-2,4 - 2700/T) \pm 0,5$   
energía de activación: 0,52 e.u.

HfCl<sub>4</sub>:  $\log \kappa = (-1,3 - 3810/T) \pm 0,5$   
energía de activación: 0,92 e.u.

Hay discontinuidades a 410-420 °C, atribuidas a transiciones de fase.

TENSION SUPERFICIAL

Nisel'son y col., 1965

ZrCl<sub>4</sub>, 442 a 488 °C :

$$\sigma = 6,73 - 0,132 \cdot (T-438) + 4,87 \cdot 10^{-4} \cdot (T-438)^2 \\ \pm 0,22$$

Temperatura (°C): 438   450   470   485

Paracoro : 252   252   256,4   252

Nisel'son y col., 1967

HfCl<sub>4</sub>, 432 a 448 °C:

$$\sigma = 1,87 - 0,099 \cdot (T-432) + 0,13 \cdot 10^{-4} \cdot (T-432)^2 \\ \pm 0,10$$

DIAGRAMA DE FASES

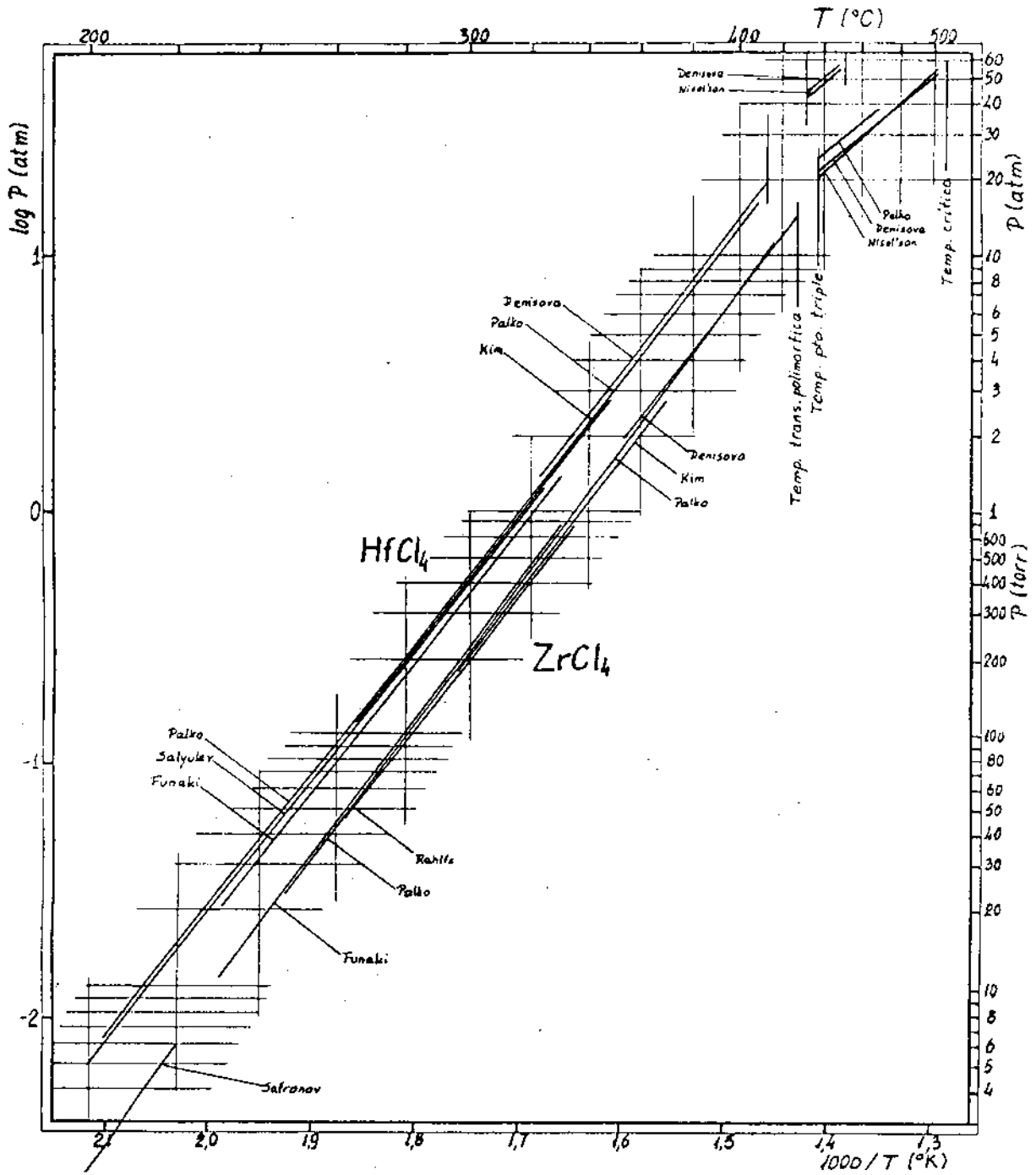
Equilibrio fase condensada-vapor

Parámetros de la ecuación integrada de Clausius-  
Clapeyren:  $\log_{10} P \text{ (torr)} = A - B/T \text{ (}^\circ\text{K)}$

|                          | <u>ZrCl<sub>4</sub></u> |      |                          | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |      |                          |
|--------------------------|-------------------------|------|--------------------------|-------------------------|------|--------------------------|
|                          | A                       | B    | Interv. de<br>temp. (°C) | A                       | B    | Interv. de<br>temp. (°C) |
| <u>Sólido - vapor</u>    |                         |      |                          |                         |      |                          |
| Rahlfs y Fischer, 1933   | 12,30                   | 5690 | 262-334                  |                         |      |                          |
| Palko, Ryon y Kuhn, 1958 | 11,766                  | 5400 | 246,416                  | 11,712                  | 5197 | 203-408                  |
| Sung-Ying-Chu, 1959      |                         |      |                          | 12,00                   | 5390 |                          |
| Funaki y Uchimura, 1965  | 11,83                   | 5430 | 230-330                  | 11,64                   | 5200 | 230-330                  |
| Denisova y col., 1966a   | 11,463                  | 5191 | 353,426                  | 11,673                  | 5148 | 322-412                  |
| Safronov y col., 1968    | 12,266                  | 5667 | 103-220                  |                         |      |                          |
| Izmailovich y col., 1973 |                         |      |                          | 12,01                   | 5642 | 80-160                   |
| Kim y Spink, 1974        | 11,605                  | 5317 | 295-369                  |                         |      |                          |
| Kim y Spink, 1975a       |                         |      |                          | 11,615                  | 5155 | 265-348                  |
| Salyulev y col., 1981    |                         |      |                          | 11,75                   | 5220 | 199-322                  |

Líquido-vapor

|                         |       |      |         |       |      |         |
|-------------------------|-------|------|---------|-------|------|---------|
| Palko, Ryon y Khun 1958 | 9,088 | 3427 | 437-468 |       |      |         |
| Bromberg, 1958          | 9,042 | 3406 |         |       |      |         |
| Nisel'son y col., 1965  | 9,471 | 3750 | 438-500 |       |      |         |
| Nisel'son y col., 1967  |       |      |         | 8,831 | 3050 | 432-450 |
| Denisova y col., 1967   | 9,090 | 3466 | 437-501 | 9,160 | 3266 | 432-447 |



Presión de vapor de tetrachloruros puros

| <u>Punto triple (°C)</u>                                                         |                         |                         |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                                                                  | <u>ZrCl<sub>4</sub></u> | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |
| Fischer y Rahlfs, 1932                                                           | 436                     |                         |
| Rahlfs y Fischer, 1933                                                           | 437 $\pm$ 2             |                         |
| Fischer y col., 1939                                                             | 438 $\pm$ 1             | 432                     |
| Palko, Ryon y Khun, 1958                                                         | 437                     | 434                     |
| Brewer y Glassner, 1959                                                          | 437                     |                         |
| Nisel'son y col., 1961                                                           | 434                     | 432                     |
| Nisel'son, 1962                                                                  | 435,5                   | 432                     |
| Nisel'son y col., 1965                                                           | 438,0 $\pm$ 0,7         |                         |
| Shor y col., 1966                                                                | 437                     |                         |
| Gavrilov y col., 1966                                                            | 438                     | 432                     |
| Nisel'son y col., 1967                                                           |                         | 432,0 $\pm$ 0,4         |
| Denisova y col., 1967                                                            | 437,3 $\pm$ 0,5         | 432,0 $\pm$ 0,5         |
| <u>Temperatura de sublimación (°C) (Interpolada de las relaciones P-T dadas)</u> |                         |                         |
|                                                                                  | <u>ZrCl<sub>4</sub></u> | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |
| Rahlfs y Fischer, 1933                                                           | 330,9                   |                         |
| Palko, Ryon y Khun, 1957                                                         | 334,6                   | 315,3                   |
| Sung-Ying-Chu, 1959                                                              |                         | 317,9                   |
| Funaki y Uchimura, 1965                                                          | 333,6                   | 320,5                   |
| Denisova y col., 1966a                                                           | 331,6                   | 312,3                   |
| Kim y Spink, 1974 y 1975a                                                        | 336,3                   | 317,0                   |
| Salyulev y col., 1981                                                            |                         | 315,3                   |
| <u>Transición polimórfica (°C)</u>                                               |                         |                         |
|                                                                                  | <u>ZrCl<sub>4</sub></u> | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |
| Denisova y col., 1966a                                                           | 426 $\pm$ 2             | 412 $\pm$ 2             |
| Denisova y Baskova, 1972                                                         | 426 $\pm$ 2             |                         |
| Denisova y Baskova, 1973                                                         |                         | 416 $\pm$ 2             |
| Denisova y col., 1977                                                            | 427                     | 415                     |

CONSTANTES CRITICAS

|                                                         | Temp.<br>(°C) | Presión<br>(atm) | Dens.<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Volumen<br>(cm <sup>3</sup> /mol) | Factor de<br>compres. |
|---------------------------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| <u>ZrCl<sub>4</sub></u>                                 |               |                  |                               |                                   |                       |
| Nisel'son, 1961                                         | 499           |                  | 1,33                          |                                   |                       |
| Nisel'son y Sokolova, 1962                              | 503,5         |                  | 0,76                          |                                   |                       |
| Denisova y col., 1967                                   | 505,0         | 56,9             | 0,730                         |                                   |                       |
| Mathews, 1972 (revisión<br>crítica de datos anteriores) | 505           | 56,9             | 0,730                         | 319                               | 0,284                 |
| <u>HfCl<sub>4</sub></u>                                 |               |                  |                               |                                   |                       |
| Nisel'son, 1961                                         | 445           |                  | 0,905                         |                                   |                       |
| Nisel'son y Sokolova, 1962                              | 452,5         |                  | 1,06                          |                                   |                       |
| Denisova y col., 1967                                   | 449,2         | 57,0             | 1,05                          |                                   |                       |
| Mathews, 1972 (revisión<br>crítica de datos anteriores) | 450           | 57,0             | 1,05                          | 304                               | 0,292                 |

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Calor específico del sólido

ZrCl<sub>4</sub>

|                       |                                                   |                                                 |
|-----------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Kelley, 1935          | $C_p = 25,2 + 0,0163 \cdot T$                     |                                                 |
| Todd, 1950            | $C_p^p$ a 25 °C:                                  | 28,65 cal/K mol                                 |
| Coughlin y King, 1950 | $C_p^p = 31,92 - 2,91 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$ | (cal/K mol) + 0,3 %<br>(298 a 567 °K) (T en °K) |

HfCl<sub>4</sub>

|            |                                                   |                                                 |
|------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Todd, 1953 | $C_p$ a 25 °C:                                    | 28,80 cal/K mol                                 |
| Orr, 1953  | $C_p^p = 31,47 - 2,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$ | (cal/K mol) + 0,2 %<br>(298 a 485 °K) (T en °K) |

Entropía estándar a 25 °C

ZrCl<sub>4</sub>

|            |                |                       |
|------------|----------------|-----------------------|
| Todd, 1950 | $S_{298,15}^o$ | 44,5 ± 0,5 cal/ K mol |
|------------|----------------|-----------------------|

HfCl<sub>4</sub>

|            |                |                      |
|------------|----------------|----------------------|
| Todd, 1953 | $S_{298,15}^o$ | 45,6 ± 0,6 cal/K mol |
|------------|----------------|----------------------|

Calor de formación estándar a 25 °C

ZrCl<sub>4</sub>

|                             |                       |                 |          |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------|----------|
| Nat.Bur.of Stand., 1949     | $\Delta H_{298,15}^o$ | - 230           | kcal/mol |
| Siemonsen y Siemonsen, 1952 |                       | - 231,9 ± 0,5   | kcal/mol |
| Gross y col., 1957          |                       | - 234,7 ± 0,4   | kcal/mol |
| Gal'chenko y col., 1965     |                       | - 234,35 ± 2,1  | kcal/mol |
| Gal'chenko y col., 1968     |                       | - 234,17 ± 0,28 | kcal/mol |

HfCl<sub>4</sub>

|                         |                       |                 |          |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|----------|
| Lungu, 1962             | $\Delta H_{298,15}^o$ | - 239,4         | kcal/mol |
| Gross y Hayman, 1964    |                       | - 236,7 ± 0,5   | kcal/mol |
| Gal'chenko y col., 1965 |                       | - 236,97 ± 0,25 | kcal/mol |
| Gal'chenko y col., 1968 |                       | - 236,66 ± 0,29 | kcal/mol |

Propiedades termodinámicas del gas

Calculadas a partir de datos espectroscópicos

|                           |                              | <u>ZrCl<sub>4</sub></u> | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Clark y col., 1972        | $C_p^0$ a 298 °K (cal/K.mol) | 23,48                   | 23,65                   |
|                           | $C_p^0$ a 400 °K "           | 24,43                   | 25,54                   |
|                           | $C_p^0$ a 500 °K "           | 24,90                   | 24,98                   |
|                           | $C_p^0$ a 600 °K "           | 25,17                   | 25,23                   |
|                           | $C_p^0$ a 700 °K "           | 25,58                   | 25,62                   |
|                           | $C_p^0$ a 800 °K "           | 25,64                   | 25,67                   |
|                           | $S_{298,15}^0$ "             | 87,86                   | 89,03                   |
| Tsirel'nikov y col., 1973 | $C_p^0$ a 298 °K "           | 23,486                  | 23,665                  |
|                           | $S_{298,15}^0$ "             | 88,016                  | 89,227                  |

Fugacidad del gas

Denísova y Bystrova, 1972 Con los coeficientes del virial, B y C, dados bajo "Densidad del gas" se cumple:

$$\ln f = \ln (RT/V) + (1/V)(2B + 3C/2V)$$

Las desviaciones de la idealidad son muy grandes ( $\gamma < 0,5$ ) para volúmenes menores que 500 cm<sup>3</sup>/mol, siendo mayores para el ZrCl<sub>4</sub> por una más intensa interacción intermolecular. El comportamiento es ideal a volúmenes mayores que 20000 cm<sup>3</sup>/mol.

# Calor de sublimación

Calculado de la pendiente de la ecuación integrada de Clayperon -Clausius:

$$\Delta H_{\text{sub}} = 0,004576.B$$

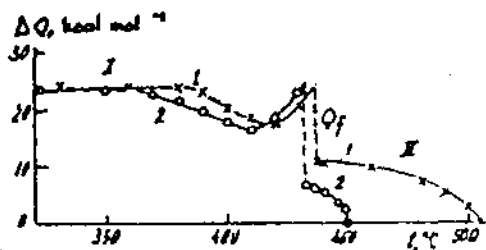
| <u>ZrCl<sub>4</sub></u>                         |                                       |                          | <u>HfCl<sub>4</sub></u> |                                       |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Rango<br>temp.(°C)                              | $\Delta H_{\text{sub}}$<br>(kcal/mol) |                          | Rango<br>temp.(°C)      | $\Delta H_{\text{sub}}$<br>(kcal/mol) |
| Rahlfis y Fischer, 1933                         | 262-334                               | 26,0                     |                         |                                       |
| Kelley, 1935 y Scarborough<br>y Plucknett, 1950 | a $T_{\text{sub}}$<br>a 25 °C         | 23,3 ± 2,5<br>28,5 ± 2,5 |                         |                                       |
| Palko y col., 1958                              | 246-416                               | 24,7 ± 0,3               | 203-408                 | 23,8 ± 0,3                            |
| Sung-Ying-Chu, 1959                             |                                       |                          |                         | 24,7                                  |
| Funaki y Uchimura, 1965                         | 230-330                               | 24,8                     | 230-330                 | 23,8                                  |
| Denisova y col., 1966a                          | 353-426                               | 23,7 ± 1,0               | 322-412                 | 23,5 ± 1,0                            |
| Safronov y col., 1968                           | 103-220                               | 25,9                     |                         |                                       |
| Izmailovich y col., 1973                        |                                       |                          | 80-160                  | 25,8 ± 0,2                            |
| Kim y Spink, 1974 y 1975a                       | 295-369                               | 24,33 ± 0,05             | 265-348                 | 23,58                                 |
| Salyulev y col., 1981                           |                                       |                          | 199-322                 | 23,9                                  |

Kelley, 1935

$$\Delta H_{\text{sub}}, \text{ZrCl}_4 = 30200 - 3,2.T - 0,00815.T^2 \text{ (cal/mol)}$$

Denisova y col., 1966a

Dependencia con la temperatura del calor de sublimación (obtenido por diferenciación gráfica)



1)  $\text{ZrCl}_4$ , 2)  $\text{HfCl}_4$ .

Los mínimos de las curvas fueron atribuidos posteriormente, por los mismos autores, a transformaciones polimórficas.

### Calor de evaporación

Calculado a partir de la pendiente de la ecuación integrada de Clayperon-Clausius:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 0,004576.B, \text{ en kcal/mol}$$

|                               | <u>ZrCl</u> <sub>4</sub> | <u>HfCl</u> <sub>4</sub> |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Palko y col., 1958            | 15,7 ± 0,9               |                          |
| Nisel'son y col., 1965 y 1967 | 17,1                     | 14,0 ± 0,5               |
| Denisova y col., 1967         | 15,9                     | 14,9                     |

Calculado numéricamente a partir de la ecuación de Clausius-Clayperon,

$$dP/dT = \Delta H_{\text{vap}}/T \cdot \Delta V_{\text{vap}}; \Delta H \text{ en kcal/mol}; T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

Denisova y col., 1967

ZrCl<sub>4</sub>; 437,3 a 503 °C

$$\Delta H_{\text{vap}} = 10,4 + 0,01656 \cdot (T-437,3) - 0,00179 \cdot$$

$$(T-437,3)^2 - 6,16 \cdot 10^{-6} \cdot (T-437,3)^3 \pm 1,4$$

HfCl<sub>4</sub>; 432,0 a 448 °C

$$\Delta H_{\text{vap}} = 6,5 - 0,125 \cdot (T-432,0) - 0,0002 \cdot$$

$$(T-432,0)^2 \pm 1,5$$

### Calor de fusión

|                                |                                                | $\Delta H_{\text{fus}}$ (kcal/mol) |                          |
|--------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
|                                |                                                | <u>ZrCl</u> <sub>4</sub>           | <u>HfCl</u> <sub>4</sub> |
| Brewer, 1950, y Glassner, 1953 |                                                | 10,5                               |                          |
| Palko y col., 1958             | Diferencia de calores de vaporización y fusión | 9,0 ± 0,9                          |                          |
| Denisova y col., 1966a         | Termográfico                                   | 14 ± 3                             | 18 ± 3                   |
| Denisova y Safronov, 1968      | Crioscópico                                    | 12 ± 1                             | 19 ± 1                   |
| Denisova y col., 1976          | Crioscópico                                    | 13 ± 2                             | 18 ± 2                   |

Calor de transición polimórfica

Denisova y col., 1977

Experiencias termográficas concuerdan con el aumento brusco de la pendiente de la relación  $\log P$  vs.  $T^{-1}$  (Palko y col., 1958; Denisova y col., 1966a, atribuido a otras causas en estos trabajos), en que la transición es exotérmica en vez de endotérmica, para ambos tetracloruros.

Calor de dimerización

Schaefer y Binnewies, 1974

El calor de dimerización, medido con celda de Knudsen, de ambos tetracloruros, cumple con la relación empírica  $\Delta H_{\text{dim}} / T_{\text{eb}} \approx 23 \text{ cal/K mol.}$

## ESTRUCTURA

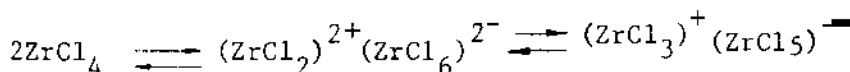
### Estructura cristalina del $\text{ZrCl}_4$

Hansen, 1930 y Frevel, 1942

Sistema cúbico  
Estructura tipo  $\text{SnI}_4$   
Grupo espacial  $T_h^6$   
 $a = 10,43 \text{ \AA}$   
Fórmulas por celda unitaria: 8  
Densidad calculada: 2,73

Blumenthal, 1954

La estructura debe responder a la resonancia entre las formas



, predominando la segunda. Esto concor-  
daría con: su posición intermedia entre el  $\text{TiCl}_4$   
(covalente) y el  $\text{ThCl}_4$  (iónico); su insolubili-  
dad en  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , benceno y otros solven-  
tes apolares (a diferencia con el  $\text{TiCl}_4$ ); la  
formación de  $\text{ZrCl}_6^{2-}$  iónicos; la solubilidad en  
clorocirconatos alcalinos; y la fácil formación  
de compuestos  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$ , teniendo el  $\text{PCl}_5$  una  
estructura similar,  $(\text{PCl}_4)^+(\text{PCl}_6)^-$ .

Krebs, 1969, 1970

Sistema monoclinico  
Grupo espacial  $C_{2h}^4$   
 $a = 6,361 \pm 0,004 \text{ \AA}$   
 $b = 7,407 \pm 0,004 \text{ \AA}$   
 $c = 6,256 \pm 0,004 \text{ \AA}$   
 $\beta = 109,30 \pm 0,04^\circ$   
Fórmulas por celda unitaria: 2  
Densidad calculada: 2,782

Las moléculas forman cadenas en zig-zag con los  
átomos metálicos coordinados octaédricamente a  
dos átomos de cloro terminales y cuatro "puentes";  
esta estructura, no descrita en bibliografía an-  
terior, se podría escribir  $(\text{ZrCl}_{4/2}\text{Cl}_2)^\infty$ .  
Es isoestructural con  $\text{ZrBr}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  y  $\text{HfBr}_4$ .

Denisova y col., 1977

Se produce una transformación polimórfica en ambos  
tetracloruros, cerca del punto triple (Véase más  
adelante, bajo "Temperaturas de transición",  
"Conductividad eléctrica" y "Calor de sublimación")

Berdonosov y col., 1979

Una discontinuidad a aprox.  $265^\circ\text{C}$  en la variación  
con la temperatura del coeficiente de cocrystali-  
zación, que caracteriza la distribución del  $\text{HfCl}_4$   
entre cristales de  $\text{ZrCl}_4$  y fase vapor, fue atri-  
buida a la transición del sistema monoclinico al  
cúbico.

Estado gaseoso

|                          |                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------|
| Lister y Sutton, 1941;   | Moléculas tetraédricas                    |
| Kimura y col., 1956;     | Distancia Zr-Cl y Hf-Cl: 2,32 Å           |
| Spiridonov y col., 1962; | (Resultados de experiencias de difracción |
| Girichev y col., 1981    | electrónica).                             |

VALORES SELECCIONADOS

En esta sección se presentan valores seleccionados de las propiedades de los tetracloruros de circonio y hafnio puros, procedentes de determinaciones experimentales o, en su defecto, de correlaciones empíricas.

| PROPIEDAD                                 | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> | UNIDADES             | NOTAS |
|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------|
| <u>PESO MOLECULAR</u>                     | 233,03            | 320,30            | g/mol                |       |
| <u>DENSIDAD</u>                           |                   |                   |                      |       |
| Densidad del sólido a temp. ambiente      | 2,80              | (3,85)            | g/cm <sup>3</sup>    | 1     |
| Volumen molar del sólido a temp. ambiente | 83,1              | (83,1)            | cm <sup>3</sup> /mol | 1     |
| Densidades en el punto triple: - líquido  | 1,65              | 1,82              | g/cm <sup>3</sup>    | 2     |
| - vapor                                   | 0,125             | 0,435             | g/cm <sup>3</sup>    |       |
| Volumen molar de fases saturadas:         |                   |                   |                      | 2     |
| - líquido, pto. triple                    | 141               | 176               | cm <sup>3</sup> /mol | 3     |
| " 30 atm                                  | 149               |                   | "                    |       |
| " 40 atm                                  | 168               |                   | "                    |       |
| " 50 atm                                  | 209               | 183               | "                    |       |
| - vapor, pto. triple                      | 1860              | 736               | cm <sup>3</sup> /mol | 4     |
| " 30 atm                                  | 1400              |                   | "                    |       |
| " 40 atm                                  | 989               |                   | "                    |       |
| " 50 atm                                  | 650               | 509               | "                    |       |
| Coeficiente de compresibilidad del gas:   |                   |                   |                      | 5     |
| - en el pto. de sublimac.                 | (0,98)            | (0,98)            |                      |       |
| - a 350 °C, 1 atm                         | (0,98)            | (0,99)            |                      |       |
| - a 400 °C, 1 atm                         | (0,99)            | (0,99)            |                      |       |
| - a 400 °C, 3 atm                         | (0,96)            | (0,97)            |                      |       |
| - en el punto triple                      | 0,70              | 0,55              |                      |       |
| - saturado a 50 atm                       | 0,52              | 0,43              |                      |       |

| PROPIEDAD                                     | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> | UNIDADES | NOTAS |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------|-------|
| <u>PROPIEDADES DE TRANSPORTE</u>              |                   |                   |          |       |
| Viscosidad de fases saturadas:                |                   |                   |          |       |
| - líquido, pto. triple                        | 0,38              | 0,26              | cP       | 6     |
| - " 30 atm                                    | 0,28              |                   | "        |       |
| - " 40 atm                                    | 0,21              |                   | "        |       |
| - " 50 atm                                    | (0,14)            | (0,16)            | "        |       |
| - vapor, pto. triple                          | 390               | 540               | μP       | 7     |
| - " 30 atm                                    | 490               |                   | "        |       |
| - " 40 atm                                    | 600               |                   | "        |       |
| - " 50 atm                                    | (680)             | 640               | "        |       |
| Viscosidad del gas a baja presión:            |                   |                   |          |       |
| - pto. de sublimación                         | 208               | 276               | μP       |       |
| - a 350 °C                                    | 213               | 289               | "        |       |
| - a 400 °C                                    | 229               | 308               | "        |       |
| Conductividad térmica de fases saturadas      |                   |                   |          |       |
| - líquido, pto. triple                        | (455)             | (339)             | mW/m.K   | 8     |
| - " 30 atm                                    | (436)             |                   | "        |       |
| - " 40 atm                                    | (383)             |                   | "        |       |
| - " 50 atm                                    | (294)             | (374)             | "        |       |
| - vapor, pto. triple                          | (25)              | (21)              | mW/m.K   | 9     |
| - " 30 atm                                    | (26)              |                   | "        |       |
| - " 40 atm                                    | (28)              |                   | "        |       |
| - " 50 atm                                    | (30)              | (21)              | "        |       |
| Conductividad térmica del gas a baja presión: |                   |                   |          |       |
| - punto de sublimación                        | 19,7              | 15,7              | mW/m.K   |       |
| - a 350 °C                                    | 20,4              | 16,5              | "        |       |
| - a 400 °C                                    | 22,7              | 17,8              | "        |       |
| <u>TENSION SUPERFICIAL</u>                    |                   |                   |          |       |
| Tensión superficial de líquido saturado:      |                   |                   |          |       |
| - pto. triple                                 | (6,7)             | 1,9               | dyn/cm   | 10    |
| - 30 atm                                      | 4,4               |                   | "        |       |
| - 40 atm                                      | 2,4               |                   | "        |       |
| - 50 atm                                      | (1,0)             | 0,9               | "        |       |

| PROPIEDAD                                                                                  | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> | UNIDADES             | NOTAS |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------|
| <u>DIAGRAMA DE FASES</u>                                                                   |                   |                   |                      |       |
| Parámetros de la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron:<br>$\log_{10} P = A - B/T$ (°K) |                   |                   |                      |       |
| - 200 °C a trans.poli-mórfica: A                                                           | 11,766            | 11,712            | P en torr            | 11    |
| B                                                                                          | 5400              | 5197              |                      |       |
| - Trans.poli. a pto.triple                                                                 |                   |                   |                      |       |
| A                                                                                          | 15,557            | 18,552            | P en torr            | 12    |
| B                                                                                          | 8051              | 9898              |                      |       |
| - Pto. triple a 500/445 °C                                                                 |                   |                   |                      |       |
| A                                                                                          | 6,339             | 6,113             | P en atm             | 13    |
| B                                                                                          | 3550              | 3157              |                      |       |
| Temperatura de sublimación                                                                 | 334,6<br>607,8    | 315,3<br>588,5    | °C<br>°K             |       |
| Transición polimórfica:                                                                    |                   |                   |                      |       |
| - temperatura                                                                              | 426               | 414               | °C                   | 12    |
| - presión                                                                                  | 14,5              | 18,5              | atm                  |       |
| Punto triple:                                                                              |                   |                   |                      |       |
| - temperatura                                                                              | 437<br>710,2      | 432<br>705,2      | °C<br>°K             | 14    |
| - presión                                                                                  | 21,9<br>2220      | 43,3<br>4387      | atm<br>kPa           |       |
| Punto de ebullición cuasi-normal                                                           | 224,6<br>497,8    | 190,2<br>463,4    | °C<br>°K             | 15    |
| <u>CONSTANTES CRITICAS</u>                                                                 |                   |                   |                      | 2     |
| Temperatura                                                                                | 505<br>778,2      | 450<br>723,2      | °C<br>°K             |       |
| Presión                                                                                    | 56,9<br>5765      | 57,0<br>5776      | atm<br>kPa           |       |
| Densidad                                                                                   | 0,730             | 1,05              | g/cm <sup>3</sup>    |       |
| Volumen molar                                                                              | 319               | 304               | cm <sup>3</sup> /mol |       |
| Factor de compresibilidad                                                                  | 0,284             | 0,292             |                      |       |

| PROPIEDAD                                                   | ZrCl <sub>4</sub> | HfCl <sub>4</sub> | UNIDADES | NOTAS |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------|-------|
| PROPIEDADES TERMODINAMICAS                                  |                   |                   |          |       |
| Calor específico del sólido:                                |                   |                   |          |       |
| - a 25 °C                                                   | 133,6             | 131,7             | J/K.mol  |       |
| - medio, 25 °C, pto.sublim.                                 | 127               | 126               | "        |       |
| Calor específico del líquido:                               |                   |                   |          | 16    |
| - a presión constante                                       |                   |                   |          |       |
| - pto. triple                                               | (199)             | (271)             | J/K.mol  |       |
| - 30 atm                                                    | (215)             |                   | "        |       |
| - 40 atm                                                    | (245)             |                   | "        |       |
| - 50 atm                                                    | (293)             | (315)             | "        |       |
| - de líquido saturado                                       |                   |                   |          |       |
| - pto. triple                                               | (187)             | (203)             | J/K.mol  |       |
| 30 atm                                                      | (192)             |                   | "        |       |
| 40 atm                                                      | (198)             |                   | "        |       |
| 50 atm                                                      | (204)             | (206)             | "        |       |
| Calor específico del gas:                                   |                   |                   |          | 17    |
| - vapor saturado                                            |                   |                   |          |       |
| - pto. triple                                               | (131)             | (133)             | J/K.mol  |       |
| 30 atm                                                      | (129)             |                   | "        |       |
| 40 atm                                                      | (132)             |                   | "        |       |
| 50 atm                                                      |                   | (147)             | "        |       |
| - a baja presión:                                           |                   |                   |          |       |
| - pto. sublim.                                              | 105,4             | 105,4             | J/K.mol  |       |
| 350 °C                                                      | 105,7             | 105,9             | "        |       |
| 400 °C                                                      | 106,6             | 106,8             | "        |       |
| Calor de sublimación(alrede-<br>dor de la temp. de sublim.) | 102,0             | 99,2              | kJ/mol   | 18    |
| Calor de fusión                                             | 54                | 77                | kJ/mol   | 19    |
| Calor de evaporación:                                       |                   |                   |          | 20    |
| - pto. triple                                               | (44)              | (26)              | kJ/mol   |       |
| 30 atm                                                      | (42)              |                   | "        |       |
| 40 atm                                                      | (33)              |                   | "        |       |
| 50 atm                                                      | (21)              | (9)               | "        |       |
| Calor de formación<br>( $\Delta H_{298}^{\circ}$ )          | 981               | 991               | kJ/mol   | 21    |
| Entropía estándar<br>( $\Delta S_{298}^{\circ}$ )           |                   |                   |          |       |
| - sólido                                                    | 186               | 191               | J/K.mol  |       |
| - gas                                                       | 368               | 373               | "        |       |

## NOTAS

El criterio de selección adoptado se indica, si es necesario, en las notas que siguen, así como el método de obtención de los valores estimados (colocados entre paréntesis).

- 1.- Los volúmenes molares de los compuestos sólidos homólogos de Zr y Hf son muy similares (en general se encuentra que son ligeramente menores los de Hf).
- 2.- Respecto de las propiedades críticas y de las densidades de líquido y vapor saturados, se han preferido los resultados de Denisova y col. (1967), teniendo en cuenta las críticas que éstos y Mathews (1972) efectuaran sobre el aparato empleado por Nisel'son (1961) y Nisel'son y Sokolova (1962).
- 3.- El volumen molar del líquido se obtuvo de la correlación dada por Denisova y col. (1967) (interpolando linealmente entre el punto triple y 460 °C, para el  $\text{ZrCl}_4$ ). Los valores de Nisel'son y col. (1965) concuerdan con éstos dentro de  $\pm 5\%$ , excepto para el  $\text{ZrCl}_4$  por encima de los 475 °C.
- 4.- El volumen molar del gas se calculó con la correlación de Denisova y col. (1967). La ecuación del virial dada por Denisova y Bystrova (1972) da resultados concordantes con aquellos dentro de  $\pm 10\%$ , hasta 490 y 440 °C, para  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  respectivamente ( $\text{Tr} \approx 0,99$ ). (Ver nota 5).
- 5.- Entre 5 y 50 atm, 440 y 520 °C (excepto muy cerca del punto crítico), son válidos los coeficientes del virial dados por Denisova y Bystrova (1972); éstos cumplen con las relaciones

|                                        | ZrCl <sub>4</sub>      | HfCl <sub>4</sub>    |
|----------------------------------------|------------------------|----------------------|
| B (mol/cm <sup>3</sup> )               | - 2488 + 2,625 T (°K)  | -1735 + 1,825 T (°K) |
| C (mol <sup>2</sup> /cm <sup>6</sup> ) | 1 119156 - 1330 T (°K) | 473 062 - 535 T (°K) |

El alejamiento de la idealidad del HfCl<sub>4</sub> gaseoso a 1,5 atm informado por Tsirel'nikov y col. (1962), se contradice con los resultados de la ecuación del virial mencionada, que predice desviaciones pequeñas a presiones aún mayores.

Fuera del rango mencionado, el volumen molar y varias propiedades termodinámicas pueden calcularse por medio de la correlación de Lee y Kesler (1975); las tablas dadas por estos autores permiten interpolar cómodamente los resultados de presiones bajas, pero son necesarios complicados cálculos sobre la línea de saturación, cerca del punto crítico. En la tabla que sigue se muestran algunos resultados obtenidos en esa región, y la desviación respecto de los volúmenes molares experimentales de Denisova y col. (1967); Los valores empleados del factor acéntrico, calculados como función del punto de ebullición cuasinormal, fueron 0,3354 (ZrCl<sub>4</sub>) y 0,3423 (HfCl<sub>4</sub>).

| COMPUESTO         | PRESION<br>(atm) | TEMPERATURA<br>REDUCIDA | VOLUMEN<br>(cm <sup>3</sup> mol) | DESVIACION<br>(%) | APARTAMIENTO<br>DE LA IDEA-<br>LIDAD DEL CA-<br>LOR ESPECIFICO<br>(C <sub>p</sub> -C <sub>0</sub> )/R |
|-------------------|------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ZrCl <sub>4</sub> | pto.triple       | 0,913                   | 2052                             | + 10              | 2,93                                                                                                  |
|                   | 30               | 0,938                   | 1393                             | - 1               | 2,68                                                                                                  |
|                   | 40               | 0,963                   | 917                              | - 7               | 2,96                                                                                                  |
| HfCl <sub>4</sub> | pto.triple       | 0,975                   | 770                              | + 5               | 3,12                                                                                                  |
|                   | 50               | 0,989                   | 583                              | + 14              | 4,82                                                                                                  |

Los valores para el vapor saturado de  $\text{ZrCl}_4$  a 50 atm no pudieron obtenerse; cerca del punto crítico ésto puede deberse a un pequeño error en la curva de presión de vapor.

6.- Las viscosidades del líquido estimadas con la correlación de Letsou y Stiel (1973) son inferiores en 20 a 60 %, respecto de las determinadas experimentalmente; tomando esa relación como guía se estimaron los valores correspondientes a 50 atm.

7.- Los valores de viscosidad del gas a 1 atm de Tsirel'nikov y col. (1961), corregidos por el efecto de la presión según la correlación de Jossi y col. (1962), resultan entre un 20 y un 50 % más bajos que los experimentales de Nisel'son y col. (1965, 1967): estos últimos fueron escogidos, pero debe tenerse en cuenta que los autores advierten sobre la baja exactitud del método empleado.

8.- La conductividad térmica del líquido se calculó por medio de la expresión de Vargaftik, presentada por Perry y Chilton (1973), como función del calor específico, la densidad y la temperatura crítica, empleándose el calor específico de líquido saturado.

9.- La conductividad térmica del vapor saturado se obtuvo corrigiendo por efecto de la presión, los resultados experimentales de Tsirel'nikov y col. (1961), mediante el procedimiento dado por Stiel y Thodos (1964).

10.- La tensión superficial calculada con el método de Brock y Bird (1955; tomado de Pan y Maddox, 1981), es algo más baja que la experimental; la relación entre ambos valores dentro del rango de temperaturas en el que Nisel'son y col. (1965) obtuvieron su correlación para el  $\text{ZrCl}_4$ , indica que ésta es válida desde el punto triple hasta 50 atm.

11.- Se eligieron las ecuaciones de Palko y col. (1958), a las cuales se refiere constantemente la bibliografía; representan mediciones efectuadas en un amplio rango de temperatura, y ocupan aproximadamente el centro de la distribución de los resultados informados por otros autores.

12.- La existencia de la transformación polimórfica no parece claramente establecida, pero la desviación de la linealidad de la función  $\log P$  vs.  $T^{-1}$  es consistente con los resultados de varios observadores.

13.- En la región líquido-vapor se promediaron los resultados publicados, exceptuando los de Bromberg, quién no informa el origen de sus datos.

14.- Se promediaron los valores informados en la literatura.

15.- Se extrapoló la temperatura a 20 atm hasta la presión atmosférica según la regla de Ramsay y Young, siguiendo los datos correspondientes del  $\text{SnCl}_4$ , el  $\text{GeCl}_4$  y el  $\text{CCl}_4$  (Landolt y Börnstein, 1971), y promediando los resultados.

16.- El calor específico de líquido saturado fue estimado por medio de la correlación dada por Lyman y Danner (1976); se emplearon los calores específicos de gas ideal calculados por Clark y col. (1972), y los radios de giro se calcularon tomando las distancias interatómicas escogidas por dichos autores (de Spiridonov y col., 1962), resultando 3,5605 ( $\text{ZrCl}_4$ ) y 3,1731 ( $\text{HfCl}_4$ ).

El calor específico a presión constante (de líquido subenfriado), fue estimado a partir del anterior, del cual difiere significativamente cerca del punto crítico, con las ecuacio-

nes dadas por Pan y Maddox (1981). Los valores calculados para el hipotético punto de ebullición normal son 158 ( $\text{ZrCl}_4$ ) y 160 ( $\text{HfCl}_4$ ) J /K.mol.

17.- El calor específico de gas ideal fue tomado de Clark y col. (1972); la corrección por presión fue realizada por medio de la correlación comentada en la nota 5; a 1 atm esta corrección es muy pequeña.

18.- Se promediaron los valores publicados de calor de sublimación, exceptuando los más antiguos y los correspondientes a curvas de presión de vapor a bajas temperaturas.

19.- Se promediaron los tres resultados más recientes.

20.- Se presenta el calor de evaporación del  $\text{ZrCl}_4$  calculado por Denisova y col. (1967) a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron. En el caso del  $\text{HfCl}_4$  se empleó el mismo método con los valores de  $dP/dT$  obtenidos de la expresión logarítmica, obteniéndose resultados más consistentes con la diferencia de los calores de sublimación y fusión, y la correlación empírica de Chen (1965 ; en Perry y Chilton, 1973).

21.-Se promediaron los datos bibliográficos más recientes.

### SISTEMAS CON VARIOS COMPONENTES

Se exponen diagramas de fases, datos de presión de vapor y otras propiedades de sistemas de cloruros metálicos que incluyen los de circonio y hafnio. Los trabajos de los distintos laboratorios son comentados con el objeto de indicar su significación y alcance, así como su importancia en la metalurgia extractiva.

### SISTEMAS CON COMPUESTOS HOMOLOGOS DE CIRCONIO Y HAFNIO

Debido a la gran semejanza de comportamiento químico y tamaño (los radios atómicos son 1,45 y 1,44 Å respectivamente), puede esperarse que los compuestos homólogos sean isomorfos y formen soluciones ideales en todos sus estados de agregación. La solubilidad en fase sólida se ha observado concretamente en los siguientes sistemas:

|                                                         |                                     |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{ZrCl}_4$ - $\text{HfCl}_4$                       | (Nisel'son, 1962; fig. 1)           |
|                                                         | (Denisova y col., 1977; fig. 2)     |
| $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ - $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$ | (Flengas y Dutrizac, 1977; fig. 3)  |
| $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ - $\text{Na}_2\text{HfCl}_6$ | (Flengas y Pint; 1969)              |
| $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ - $\text{K}_2\text{HfCl}_6$   | (Kipouros y Flengas, 1978; tabla 1) |

Las líneas de líquido son prácticamente rectas y las de sólido, más difíciles de determinar y que no aparecen en todos los diagramas, son muy cercanas a ellas.

El comportamiento ideal también está sugerido por los resultados de las concentraciones de equilibrio en el intercambio de Zr y Hf entre  $\text{A}_2\text{MCl}_6(\text{c})$  y  $\text{MCl}_4(\text{g})$ , con  $\text{A} = \text{Li}, \text{K}$  (Flengas y Dutrizac, 1977, y Kipouros y Flengas, 1978, resp.).

Nisel'son y col. (1966) encontraron que la volatilidad relativa en el estado líquido,  $\alpha(\text{HfCl}_4 / \text{ZrCl}_4)$ , en el nivel de 2-3% de  $\text{HfCl}_4$ , entre 440 y 485 °C, es muy cercana a la ideal,  $\text{P}^{\text{O}}\text{HfCl}_4 / \text{P}^{\text{O}}\text{ZrCl}_4$ ; sin embargo, a temperaturas tan cercanas a la crítica como éstas, las desviaciones de la idealidad son normalmente grandes y la coincidencia encontrada seguramente se debe a la compensación de dichas desviaciones.

Estos autores han presentado un conjunto de datos sobre mezclas de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  (fig. 4; tabla 2), concluyendo que la separación por destilación fraccionada es posible. El inconveniente principal, sobre el que insisten otros autores, es la dificultad de controlar la temperatura de operación dentro de un rango de 6-8 °C, como es necesario en la cabeza de la columna, debido al estrecho margen entre las temperaturas de fusión y crítica del  $\text{HfCl}_4$ . Para disminuir esta dificultad, proponen una columna cuyo producto de cabeza contenga 25-30 % de  $\text{HfCl}_4$ ; así la presión puede disminuirse de 42-44 atm a 26-28 atm, y la carga de temperatura del condensador elevarse a 40-42 °C; el enriquecimiento en Hf puede efectuarse en una columna mucho más pequeña.

El otro grupo de trabajo soviético dedicado al tema ha publicado datos presión-temperatura-composición algo diferentes, cuantitativamente, los mencionados, pero que conducen a las mismas conclusiones (Denisova y Safronov, 1966; fig. 5 y 6). Estos autores llaman la atención acerca del hecho, típico cerca de la temperatura crítica, de la tendencia a converger de las líneas de líquido y vapor en las soluciones diluidas, con la consiguiente disminución de la volatilidad relativa (Denisova y Safronov, 1968; Fig. 7).

La destilación ha sido estudiada también por Medeleanu y Gropsian (1979), y ha sido patentada por Bromberg (1958) e Ishizuka (1976, 1977 y 1982).

Nisel'son (1962) ha obtenido diagramas de fases de los sistemas  $\text{ZrBr}_4$  -  $\text{HfBr}_4$  y  $\text{ZrI}_4$ - $\text{HfI}_4$  (fig.1), y  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{ZrBr}_4$  y  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{ZrI}_4$  (fig. 8). Los primeros muestran un comportamiento ideal, como el sistema análogo de cloruros; los últimos consisten en una serie continua de soluciones sólidas con desviaciones negativas de la idealidad; las desviaciones son mayores en el sistema  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{ZrI}_4$ , que muestra un mínimo a aprox. 58 mol % de  $\text{ZrCl}_4$  y 368 °C, debido a la mayor diferencia de tamaño de los átomos de los halógenos.

Nisel'son y col. (1982) estudiaron la separación de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  por sublimación fraccionada en una columna en contracorriente, con y sin "carrier" (polvo de coque 50-200  $\mu$ ). Ishizuka (1980 y 1983) ha patentado un aparato formado por dos cilindros concéntricos, en el cual se produce una separación de los tetracloruros por su sublimación y condensación alternadas entre las paredes interna, fría y externa, caliente.

Kim y Spink (1975) midieron la presión total sobre el sistema 34 mol% ( $\text{NaCl} + \text{KCl}$ , 8:29 moles) + 66 mol% ( $\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4$ ), para distintas relaciones  $\text{ZrCl}_4:\text{HfCl}_4$  (fig. 9; tabla 3). Las presiones parciales son aditivas, y puede aplicarse la ley de Raoult en la forma

$$P_{\text{total}} = P_{\text{ZrCl}_4}^{\circ} \cdot X_{\text{ZrCl}_4} + P_{\text{HfCl}_4}^{\circ} \cdot X_{\text{HfCl}_4}$$

donde las fracciones molares,  $X$ , están calculadas sobre base libre de  $\text{NaCl} + \text{KCl}$ , y las presiones de componente puro,  $P^{\circ}$ , corresponden a  $X = 1$ . El sistema se ha propuesto para la separación de los tetracloruros por destilación extractiva; el  $\text{HfCl}_4$  se concentra en la fase gaseosa, y la volatilidad relativa es 1,7, curiosamente similar a la observada para el sistema  $\text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$  líquidos.

Figura 1  
Sistemas con halogenuros de Zr y Hf  
(Nisel'son, 1962)

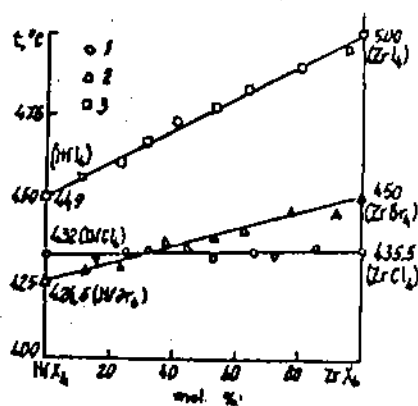


Tabla 1  
Sistema  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6 - \text{K}_2\text{HfCl}_6$   
(Kipouros y Flengás, 1978)

| Mol%<br>$\text{K}_2\text{HfCl}_6$ | $T(^{\circ}\text{C})$ |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 0                                 | 799                   |
| 15.0                              | 800                   |
| 34.5                              | 802                   |
| 52.5                              | 804                   |
| 67.0                              | 805                   |
| 100.0                             | 808                   |

Figura 2  
Sistema  $\text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$   
(Denisova y col., 1977)

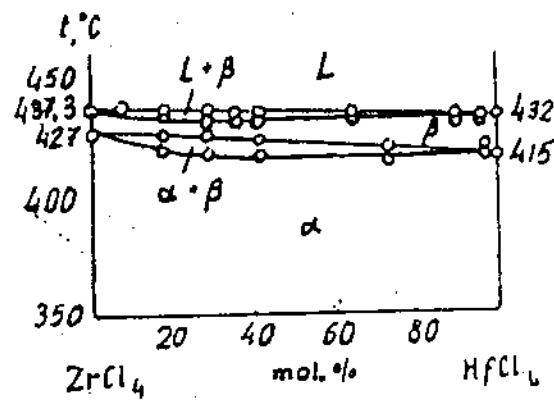


Figura 3  
Sistema  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6 - \text{Li}_2\text{HfCl}_6$   
(Flengas y Dutrizac, 1977)

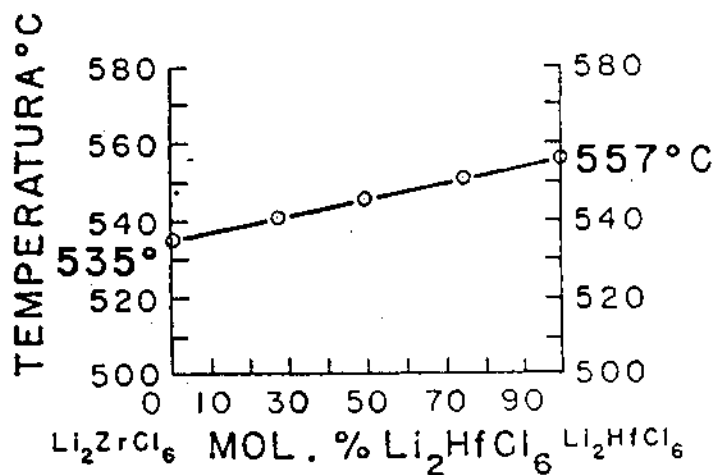


Figura 4  
Equilibrio líquido-vapor en el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$   
(Nisel'son y col., 1966)

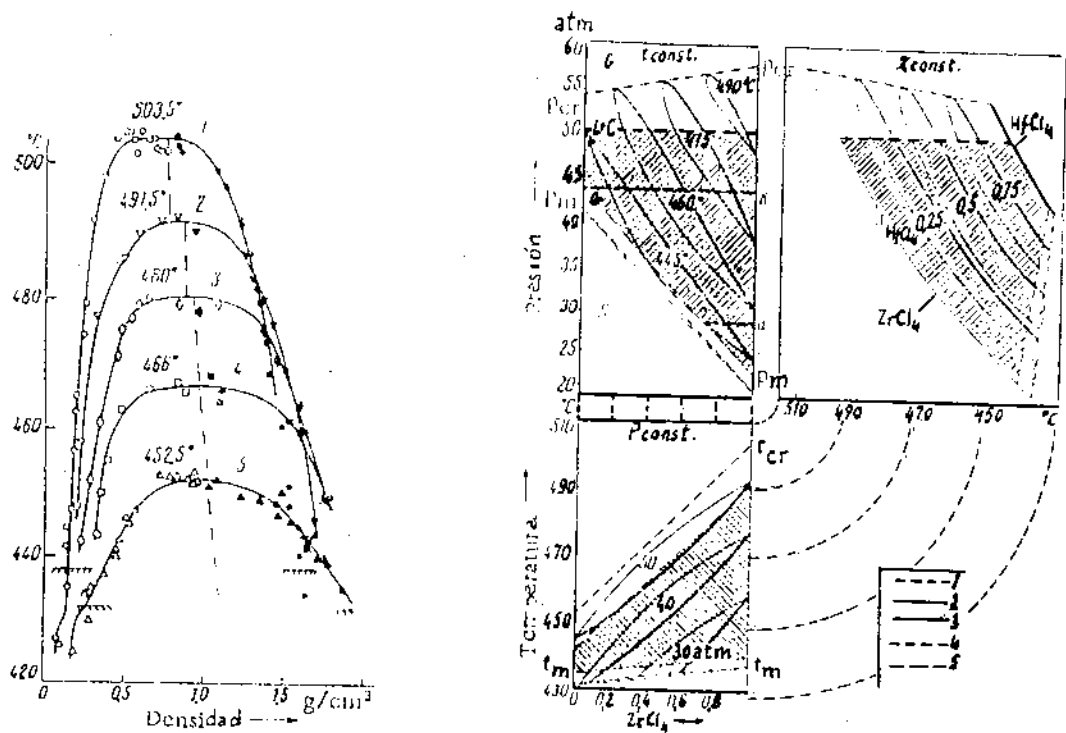


Tabla 2

Algunas propiedades del sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$  a altas presiones  
(Nisel'son y col., 1966)

| Propiedad                            | $\text{ZrCl}_4$ |          | $\text{HfCl}_4$ | $\text{ZrCl}_4+30\%\text{HfCl}_4$ | $\text{CCl}_4$ |
|--------------------------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------------------|----------------|
|                                      | 28 atm          | 43,5 atm | 43,5 atm        | 28 atm                            | 1,0 atm        |
| Punto de ebullición, °C              | 457             | 484      | 434             | 439                               | 76,6           |
| Densidad del líq., g/cm <sup>3</sup> | 1,51            | 1,30     | 1,89            | 1,66                              | 1,48           |
| Densidad del vap., g/cm <sup>3</sup> | 0,17            | 0,27     | 0,32            | 0,21                              | 0,0055         |
| Viscosidad del líq., cP              | 0,27            | 0,18     | 0,24            | 0,32                              | 0,50           |
| Viscosidad del vap., cP              | 0,05            | 0,065    | 0,054           | 0,046                             | 0,012          |
| Tensión superf., dyn/cm              | 4,3             | 1,6      | 1,7             | 5,1                               | 19,5           |
| Calor de evap., kcal/mol             | 9,6             | 6,9      | 5,6             | 9,1                               | 7,3            |

| Parámetros críticos           | Composición, mol% $\text{HfCl}_4$ |       |      |      |       |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------|------|------|-------|
|                               | 0                                 | 25    | 50   | 75   | 100   |
| Temperatura, °C               | 503,5                             | 491,5 | 480  | 466  | 452,5 |
| Densidad, g/cm <sup>3</sup>   | 0,76                              | 0,87  | 0,92 | 0,95 | 1,02  |
| Volumen, cm <sup>3</sup> /mol | 306                               | 293   | 301  | 314  | 314   |
| Presión, atm                  | 57                                | 58,5  | 56   | 53   | 52    |

Figura 5

Relaciones temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )- volúmenes ortobáricos ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )- composición, para el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$  en la región líquido-gas.  $\circ$ : líquido;  $\circ$ : gas; \*: puntos críticos; : puntos interpolados. (Denisova y Safronov, 1966).

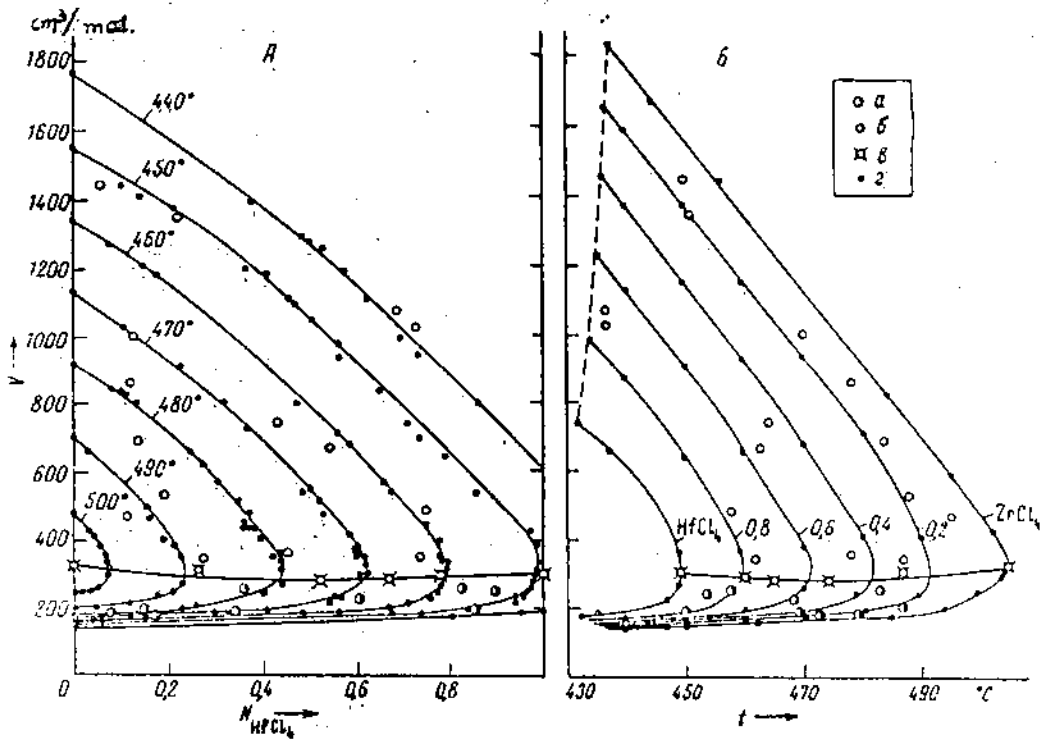


Figura. 6

Diagrama de fases líquido-gas del sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$  cerca de la región crítica. \* : puntos críticos (Denisova y Safronov, 1966).

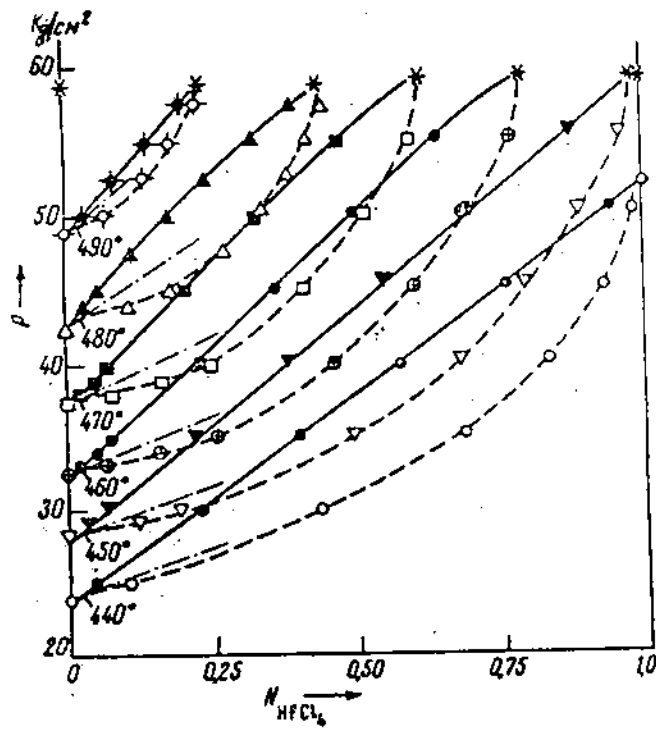


Figura 7

Volatilidad relativa en los sistemas  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$  y  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$   
(Denisova y Safronov, 1968)

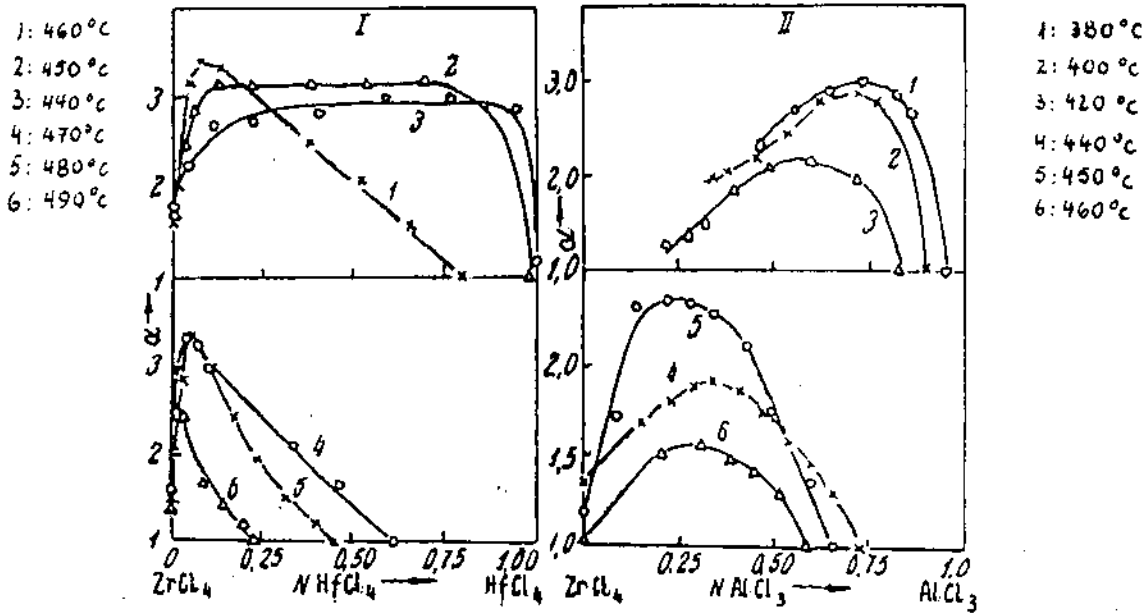


Figura 8

Sistemas  $\text{ZrCl}_4\text{-ZrBr}_4$  y  $\text{ZrCl}_4\text{-ZrI}_4$  (Nisel'son, 1962)

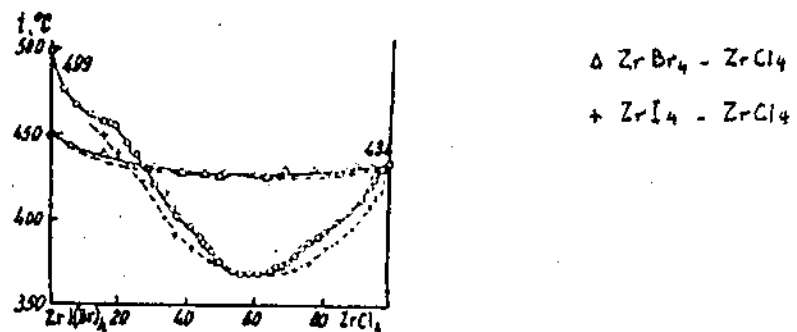


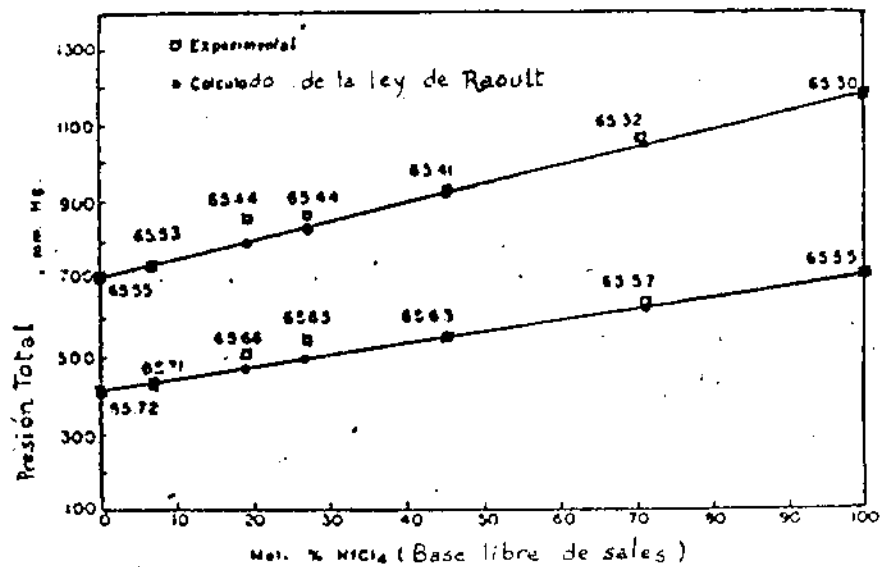
Tabla 3

Presión de vapor del sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4\text{-NaCl-KCl}$   
(Kim y Spink, 1975)

| Expt.<br>no. | ZrCl <sub>4</sub> y HfCl <sub>4</sub><br>Comp. sobre base libre<br>de sales, mol % |                   | Intervalo<br>de<br>Temperatura<br>T, °K | Presión Total<br><br>log P <sub>mm</sub> |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
|              | ZrCl <sub>4</sub>                                                                  | HfCl <sub>4</sub> |                                         |                                          |
| 1            | 54.74                                                                              | 45.26             | 576.0-679.2                             | -3434/T + 8.31                           |
| 2            | 80.83                                                                              | 19.17             | 582.1-676.4                             | -3417/T + 8.25                           |
| 3            | 72.91                                                                              | 27.09             | 590.0-669.0                             | -3324/T + 8.12                           |
| 4            | 28.92                                                                              | 71.08             | 578.1-662.2                             | -3355/T + 8.25                           |
| 5            | 93.19                                                                              | 6.81              | 577.1-680.0                             | -3604/T + 8.48                           |

Figura 9

Presión total en un sistema  $\text{NaCl-KCl-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$   
(Kim y Spink, 1975)



## SISTEMAS CON CLORUROS ALCALINOS

### Sistemas binarios

La forma de los diagramas de fase es similar para todos los sistemas del tipo  $MCl_4$ - $ACl$ : un compuesto estable de fórmula  $A_2MCl_6$  divide al diagrama en dos regiones de propiedades diferentes.

La región rica en  $ACl$  (menos de 33 mol% de  $MCl_4$ ) puede considerarse formada por dos sólidos iónicos,  $ACl$  y  $A_2MCl_6$ ; las temperaturas de fusión son altas y las presiones de  $MCl_4$  de equilibrio, bajas.

Sistemas conteniendo más de 33 mol% de  $MCl_4$  funden a bajas temperaturas; la presión de vapor es del orden de la del  $MCl_4$  puro, y sólo se encuentran líquidos homogéneos estables a la presión atmosférica, en una estrecha región de composiciones alrededor del eutéctico

Además de los diagramas de fases, diagramas de difracción de rayos X obtenidos de soluciones diluídas rápidamente enfriadas, en la región rica en  $ACl$ , no mostraron ninguna evidencia de solubilidad sólida (Lister y Flengas, 1965, sistemas con  $LiCl$ ; Dutrizac y Flengas, 1967, sistemas con  $NaCl$  y  $KCl$ ). Aleksandrovskii y col. (1976), se refieren al calor de formación de soluciones sólidas.

Las tablas 4 y 5 contienen las características principales de los diagramas de fases publicados. Se ha omitido información más antigua (Belozerskiy y Kucherenko, 1940; Horrigan, 1955), que describía los sistemas  $ZrCl_4$ - $NaCl$  y  $ZrCl_4$ - $KCl$  conte-

niendo los compuestos  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{ACl}$  y  $\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{ACl}$ , de punto de fusión congruente, y tres eutécticos; la literatura posterior desmiente estos resultados.

Tabla 4  
Características principales de los sistemas  $MCl_4$ - $ACl$

| Sistema/Referencias            | Eutéctico                           |                            | Eutéctico                                         |                            |                                                              |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                | Subsistema                          |                            | Subsistema                                        |                            | Compuesto<br>A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub><br>p.f.<br>(°C) |
|                                | ACl-A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub> |                            | A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub> -MCl <sub>4</sub> |                            |                                                              |
|                                | Temp.<br>(°C)                       | MCl <sub>4</sub><br>(mol%) | Temp.<br>(°C)                                     | MCl <sub>4</sub><br>(mol%) |                                                              |
| <u>LiCl-ZrCl<sub>4</sub></u>   |                                     |                            |                                                   |                            |                                                              |
| Dutrizac y Flengas, 1967a      | 496 <u>+1</u>                       | 24,0                       |                                                   |                            | 535 <u>+1</u>                                                |
| Yinzhu Song y col., 1983       | 501                                 | 22,9                       | 367                                               | 64,5                       |                                                              |
| <u>LiCl-HfCl<sub>4</sub></u>   |                                     |                            |                                                   |                            |                                                              |
| Dutrizac y Flengas, 1967a      | 500 <u>+1</u>                       | 24,5                       |                                                   |                            | 557 <u>+1</u>                                                |
| <u>NaCl-ZrCl<sub>4</sub></u>   |                                     |                            |                                                   |                            |                                                              |
| Morozov y Korshunov, 1956      | 539                                 | 24                         | 311                                               | 62                         | 695                                                          |
| Howell y col., 1957            | 548                                 | 28,0                       | 314                                               | 62,4                       | 646                                                          |
| Barton y col., 1959            | 525 <sup>+5</sup>                   | 28,5                       | 312 <sup>±5</sup>                                 | 63                         | 626 <sup>±5</sup>                                            |
| Lister y Flengas, 1965         | 548                                 | 27,6                       |                                                   |                            | 646 <u>+1</u>                                                |
| Kim y Spink, 1975c             |                                     |                            | 315                                               |                            |                                                              |
| Ryabov y col., 1974a           |                                     |                            |                                                   |                            | 648                                                          |
| <u>NaCl-HfCl<sub>4</sub></u>   |                                     |                            |                                                   |                            |                                                              |
| Roy y col., 1958               | 544-551                             | ~27                        |                                                   |                            |                                                              |
| Morozov y Sun In'-Chzhu, 1959a | 540                                 | 26,6                       | 330                                               | 59,4                       | 660                                                          |
| Kim y Spink. 1975c             |                                     |                            | 334                                               |                            |                                                              |

Tabla 4 (continuación)

| Sistema/Referencias            | Eutéctico<br>Subsistema<br>ACl-A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub> |      | Eutéctico<br>Subsistema<br>A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub> -MCl <sub>4</sub> |      | Compuesto<br>A <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub><br><br>p.f.<br>(°C) |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------|
|                                | Temp. MCl <sub>4</sub><br>(°C) (mol%)                          |      | Temp. MCl <sub>4</sub><br>(°C) (mol%)                                        |      |                                                                  |
|                                |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| <u>KCl-ZrCl<sub>4</sub></u>    |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| Howell y col., 1957            |                                                                |      | 235                                                                          | 65,5 |                                                                  |
| Barton y col., 1959            | 600±5                                                          | 23   | 225±4                                                                        | 65   | 790±5                                                            |
| Morozov y Sun In'-Chzhu, 1959a | 594                                                            | 24,2 | 220                                                                          | 67,8 | 798                                                              |
| Lister y Flengas, 1965         | 594                                                            | 22,2 |                                                                              |      | 799 ±2                                                           |
| Kim y Spink, 1975c             |                                                                |      | 230                                                                          |      |                                                                  |
| Ryabov y col., 1974a           |                                                                |      |                                                                              |      | 798                                                              |
| Kipouros y Flengas, 1978       |                                                                |      |                                                                              |      | 799                                                              |
| <u>KCl-HfCl<sub>4</sub></u>    |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| Morozov y Sun'In-Chzhu, 1959a  | 604                                                            | 22,4 | 242                                                                          | 62   | 802                                                              |
| Kim y Spink, 1975c             |                                                                |      | 240                                                                          |      |                                                                  |
| Kipouros y Flengas, 1978       |                                                                |      |                                                                              |      | 808                                                              |
| <u>RbCl-ZrCl<sub>4</sub></u>   |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| Dutrizac y Flengas, 1967 a     |                                                                |      |                                                                              |      | 812                                                              |
| <u>CsCl-ZrCl<sub>4</sub></u>   |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| Morozov y SunIn'-Chzhu, 1959a  | 572                                                            | 15,2 | 286                                                                          | 67,2 | 805                                                              |
| Asvestas y col., 1977          | 588,4                                                          | 12,1 |                                                                              |      | 808,7                                                            |
| <u>CsCl-HfCl<sub>4</sub></u>   |                                                                |      |                                                                              |      |                                                                  |
| Morozov y Sun in'Chzhu, 1959a  | 590                                                            | 18,4 | 302                                                                          | 65,1 | 820                                                              |
| Asvestas y col., 1977          | 591,0                                                          | 12,1 |                                                                              |      | 825,5                                                            |

Tabla 5

Otros efectos térmicos observados en los sistemas  $ACl-A_2MCl_6$

| Sistema / Referencias                                | Temp. (°C)    | Causa atribuida                                                             |
|------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <u>NaCl-ZrCl<sub>4</sub></u>                         |               |                                                                             |
| Morozov y Korshunov, 1956                            | 341           | Trans.polimórfica del Na <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> .                   |
|                                                      | 377           | " " "                                                                       |
| Howell y col., 1957                                  | 317           | Peritético:                                                                 |
|                                                      |               | NaCl.2ZrCl <sub>4</sub> →líq. + ZrCl <sub>4</sub> .                         |
|                                                      | 381           | Peritético:                                                                 |
|                                                      |               | NaCl.ZrCl <sub>4</sub> →líq. + Na <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> .          |
|                                                      | 373 y 362     | Compuestos de p.f. incongruente con 30 a 50 mol% ZrCl <sub>4</sub> .        |
| Barton y col., 1959                                  | 352 <u>+5</u> | Peritético:                                                                 |
|                                                      |               | 3NaCl.4ZrCl <sub>4</sub> → líq.+ ZrCl <sub>4</sub> .                        |
|                                                      | 535 <u>+5</u> | Peritético:                                                                 |
|                                                      |               | Na <sub>3</sub> ZrCl <sub>7</sub> →líq. + NaCl.                             |
|                                                      | 370           | Trans. polimórfica del Na <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> .                  |
| Dutrizac y Flengas, 1967b                            | 351-385       | Trans.polimórfica del Na <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> .                   |
| <u>NaCl-HfCl<sub>4</sub></u>                         |               |                                                                             |
| Morozov y Sun In'Chzhu, 1959a                        | 384           | Trans. polimórfica del Na <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub> .                  |
|                                                      | 440           | " " "                                                                       |
|                                                      | 484           | " " "                                                                       |
| <u>KCl-ZrCl<sub>4</sub></u>                          |               |                                                                             |
| Morozov y Sun In'Chzhu, 1959, y Ryabov y col., 1974a | 532           | Reacción en fase sólida:                                                    |
|                                                      |               | K <sub>3</sub> ZrCl <sub>7</sub> → KCl + K <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> . |
| Dutrizac y Flengas, 1967b                            | 614-631       | Trans. polimórfica del K <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> .                   |
| <u>KCl-HfCl<sub>4</sub></u>                          |               |                                                                             |
| Morozov y Sun In'ChZhu, 1959a                        | 550           | Reacción en fase sólida:                                                    |
|                                                      |               | K <sub>3</sub> HfCl <sub>7</sub> → KCl + K <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub> . |

Figura 10

Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl}$  (Howell y col., 1957)

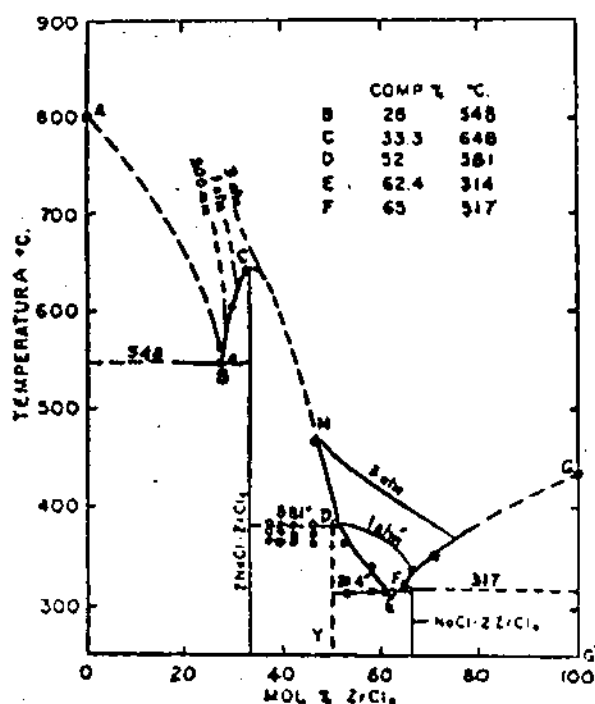


Figura 11

Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl}$  (Howell y col., 1957)

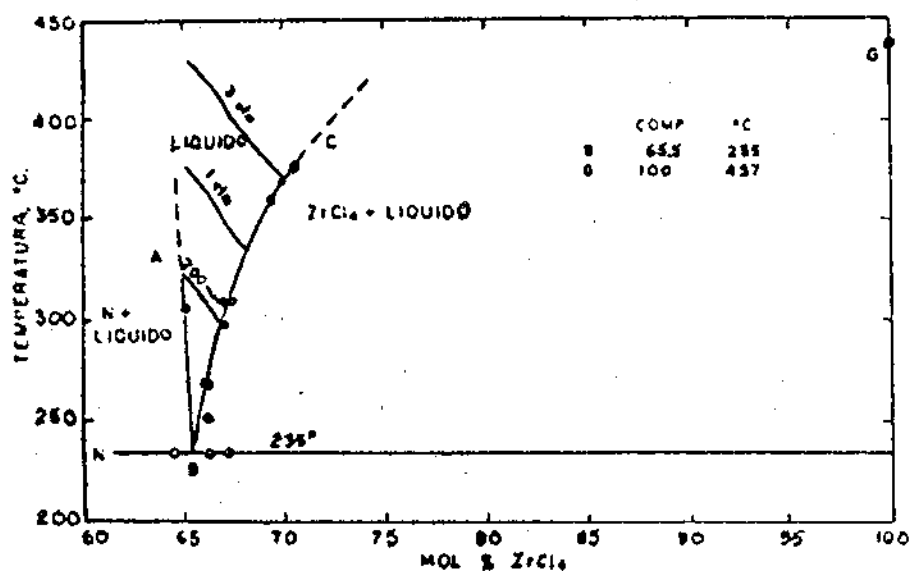
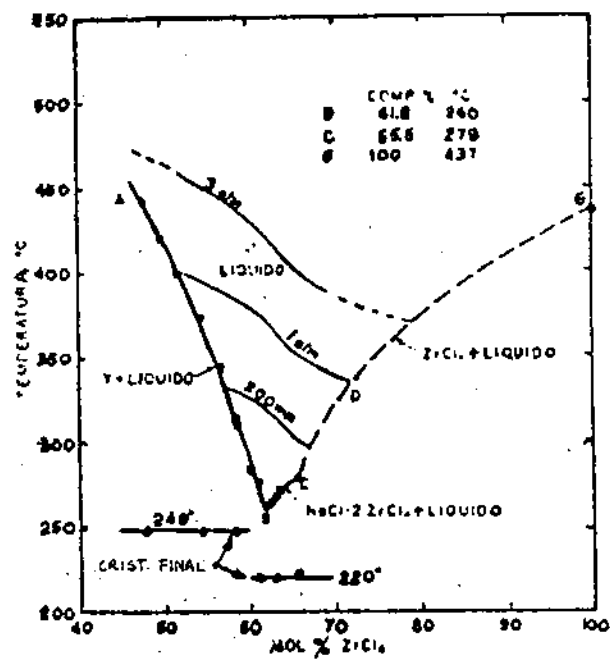
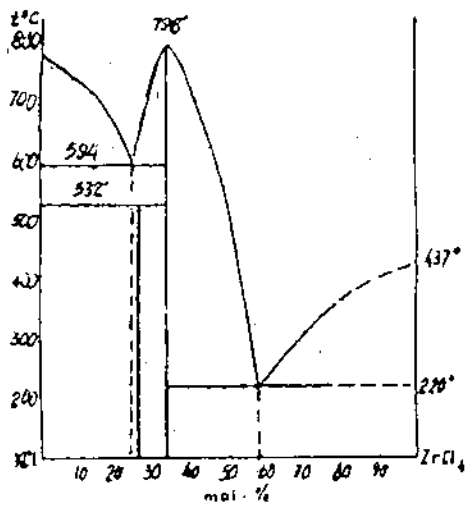


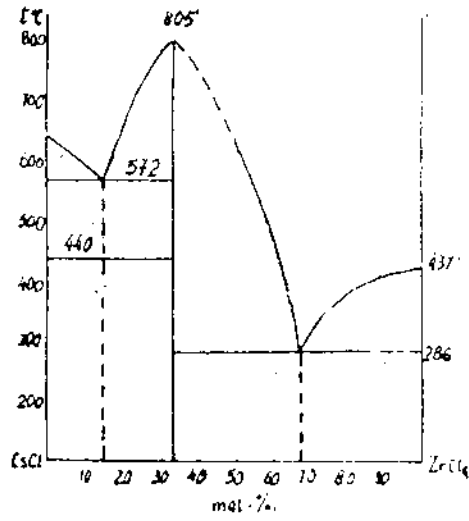
Figura 12

Sistema  $\text{ZrCl}_4$ - (NaCl-KCl, 1: 1 moles)  
(Howell y col., 1957)

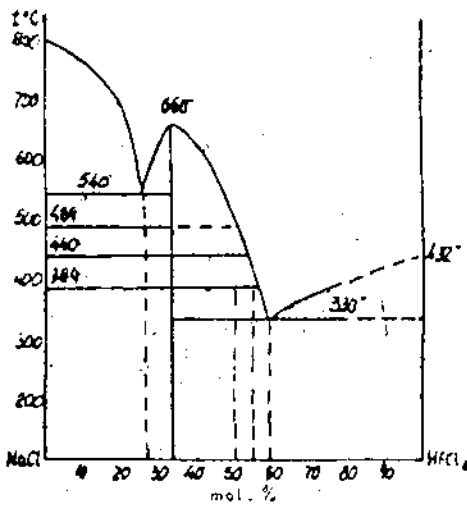




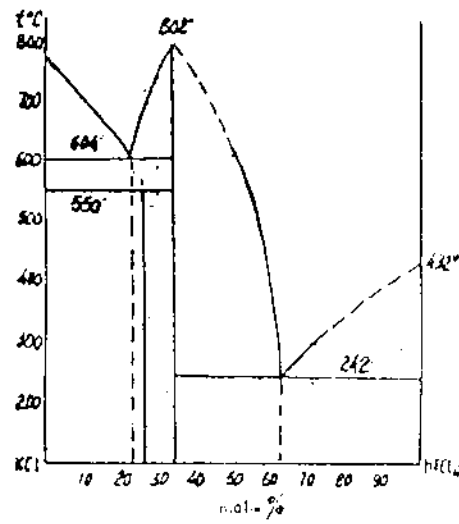
KCl-ZrCl<sub>4</sub>



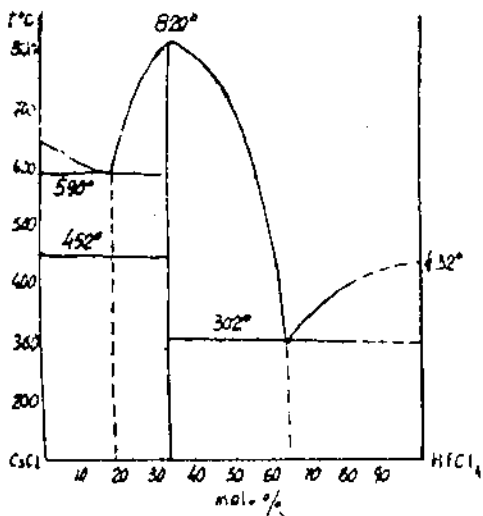
CsCl-ZrCl<sub>4</sub>



NaCl-HfCl<sub>4</sub>



RbCl-HfCl<sub>4</sub>



CsCl-HfCl<sub>4</sub>

Figura 13

Varios sistemas MCl<sub>4</sub>-ACl

(Morozov y Sun in'Chzhu, 1959a)

Figura 14

Sistemas  $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ -NaCl y  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ -KCl (Lister y Flengas, 1965)

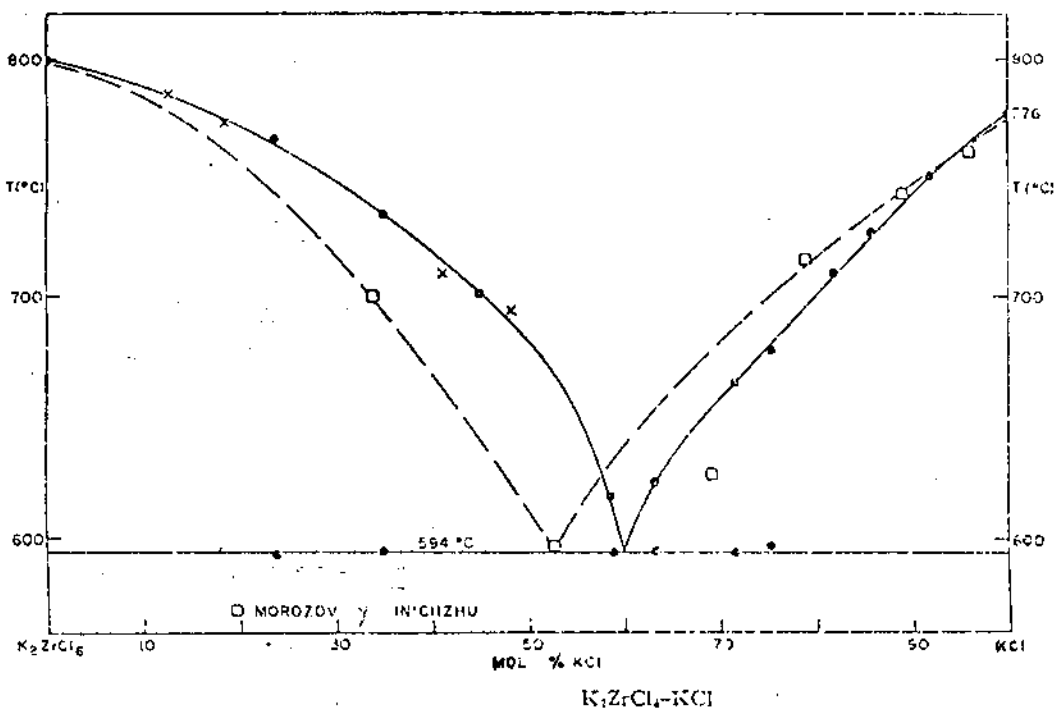
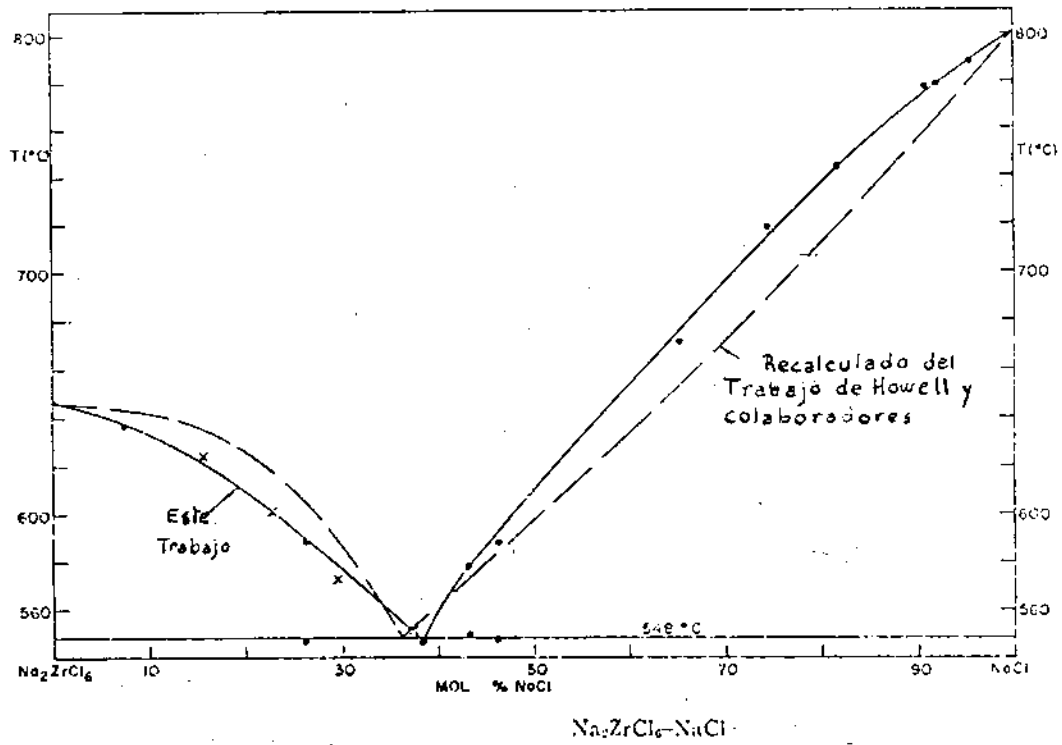


Figura.15

Sistemas  $\text{Li}_2\text{MCl}_6 - \text{LiCl}$  (Dutrizac y Flengas, 1967a)

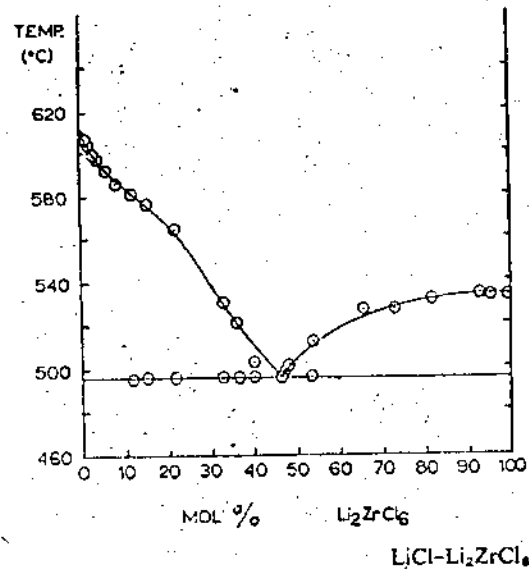
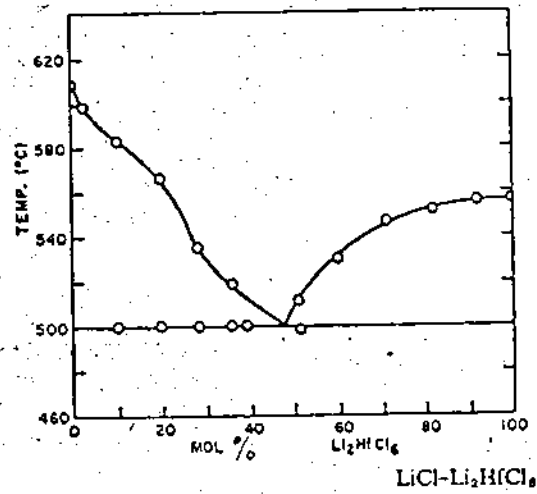
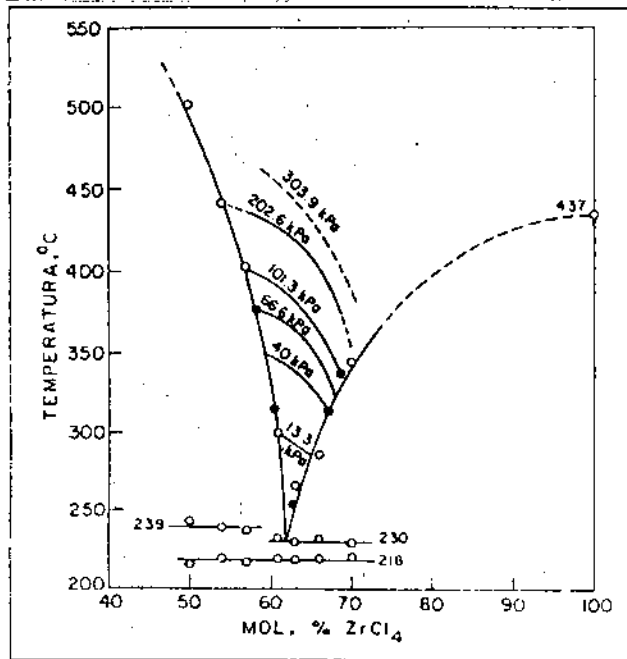


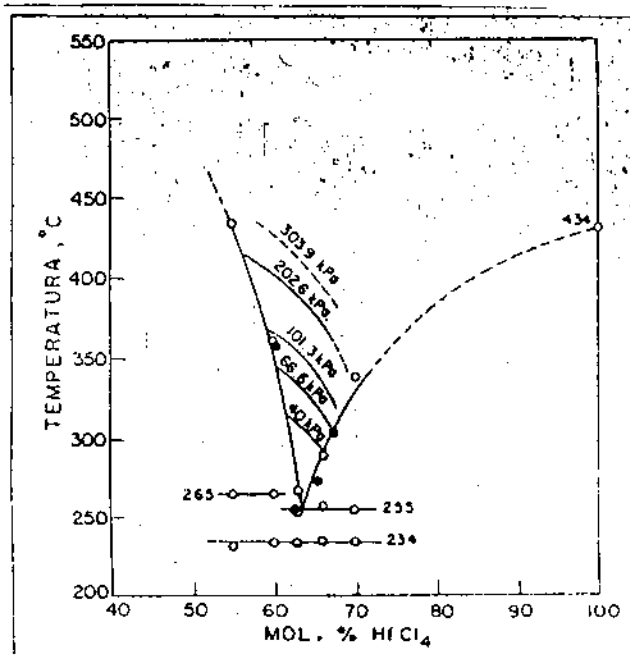
Figura 16

Sistemas  $\text{MCl}_4$  -  $(\text{NaCl-KCl}, 8:29 \text{ moles})$  según Kim y Spink, 1974

(Spink, 1977)



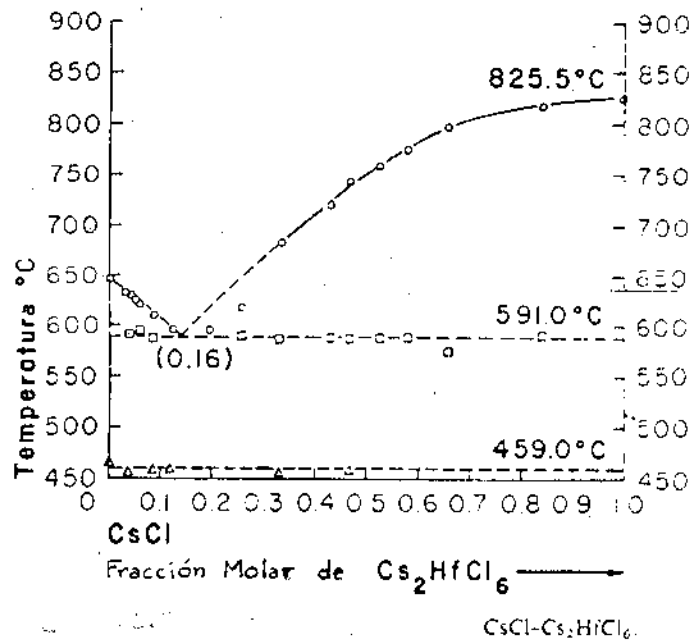
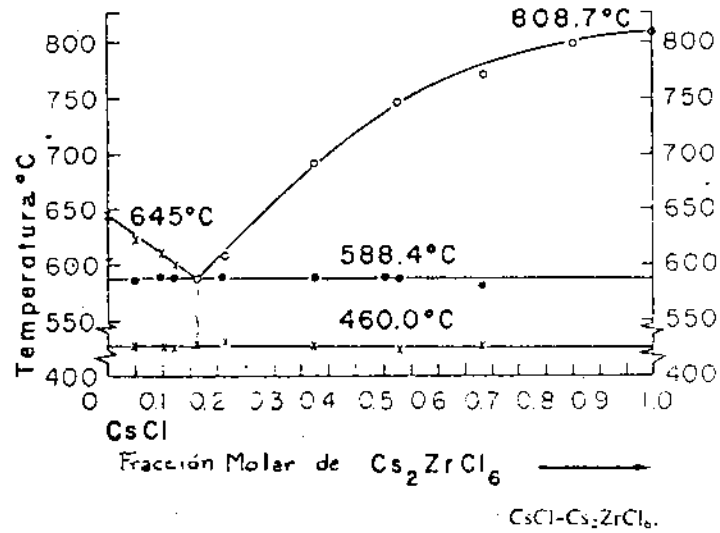
$\text{NaCl-KCl (8/29) ZrCl}_4$



$\text{NaCl-KCl (8/29) HfCl}_4$

Figura 17

Sistemas  $\text{Cs}_2\text{MCl}_6$  -  $\text{CsCl}$  (Asvestas y col., 1977)



### Sistemas ternarios

A continuación se expone un resumen de las características de los diagramas de fases publicados.

- Sistema  $\text{ZrCl}_4$ -NaCl-KCl, región de altas temperaturas de fusión.  
Ref.: Lister y Flengas, 1965.  
Fig. 19  
Eutéctico:  $513 \pm 3$ ; aprox. 20-36-44 mol %  
Eutéctico del binario  $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ - $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ : aprox.  $600^\circ\text{C}$ ;  
aprox. 62-38 mol %.
  
- Sistemas  $\text{MCl}_4$ -NaCl-KCl, región de bajas temperaturas de fusión.  
Ref.: Kim y Spink, 1975c.  
Fig. 20  
Temperatura del eutéctico: M= Zr,  $218^\circ\text{C}$ .  
M= Hf,  $234^\circ\text{C}$ .  
Composición de eutéctico: en ambos casos, probablemente  
te más rico en KCl que 63-8-29 mol %.
  
- Sistema Seudobinario  $\text{ZrCl}_4$ -(NaCl-KCl 1:1 moles), región de  
bajas temperaturas de fusión.  
Ref.: Howell y col., 1957.  
Fig. 12  
Mínima temperatura de líquido homogéneo:  $260^\circ\text{C}$ .  
Eutéctico ternario:  $220^\circ\text{C}$ .  
Peritéctico ternario:  $\text{ZrCl}_4$ -NaCl.  $\text{ZrCl}_4$ -líg.;  $279^\circ\text{C}$ ,  
65,5 mol% de  $\text{ZrCl}_4$ .  
Probable peritéctico ternario:  $248^\circ\text{C}$ , con menos de  
60 mol% de  $\text{ZrCl}_4$ .
  
- Sistemas Seudobinarios  $\text{MCl}_4$ - (NaCl-KCl 8:29 moles), región  
de bajas temperaturas de fusión.  
Ref.: Kim y Spink, 1974.  
Fig. 16  
Temperatura mínima de líquido homogéneo:

M = Zr, 230 °C, 62 mol%  $\text{ZrCl}_4$ .

M = Hf, 255 °C, 63,4 mol%  $\text{HfCl}_4$ .

Eutéctico ternario: M = Zr, 218 °C

M = Hf, 234 °C

Fase sólida en equilibrio con el líquido: a concentraciones superiores a 65,5 mol% de  $\text{MCl}_4$  la presión de equilibrio corresponde a  $\text{MCl}_4$  sólido.

Composición de la fase vapor: estuvo libre de NaCl y KCl.

Figura 19

Sistema  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ ; región de altas temperaturas de fusión  
(Lister y Flengas, 1965)

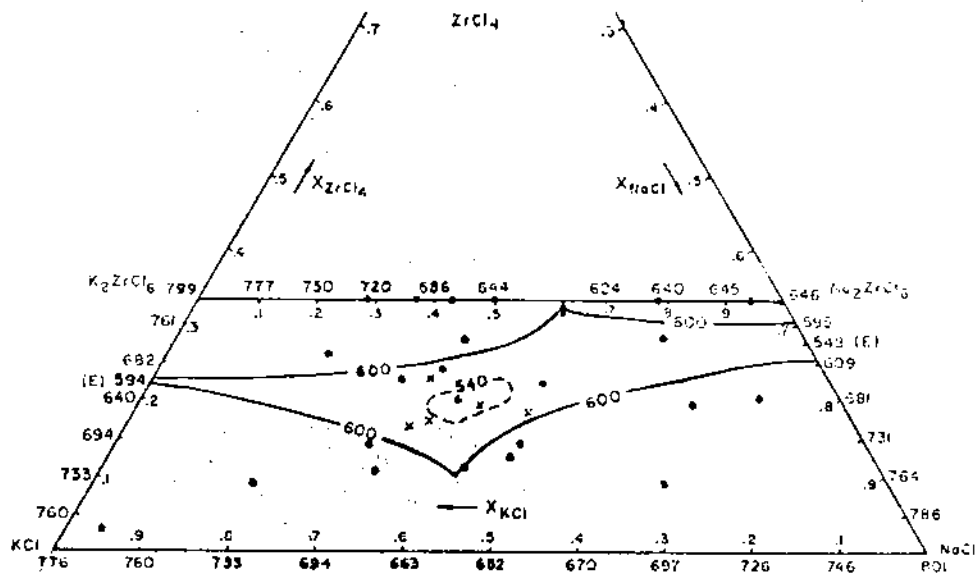
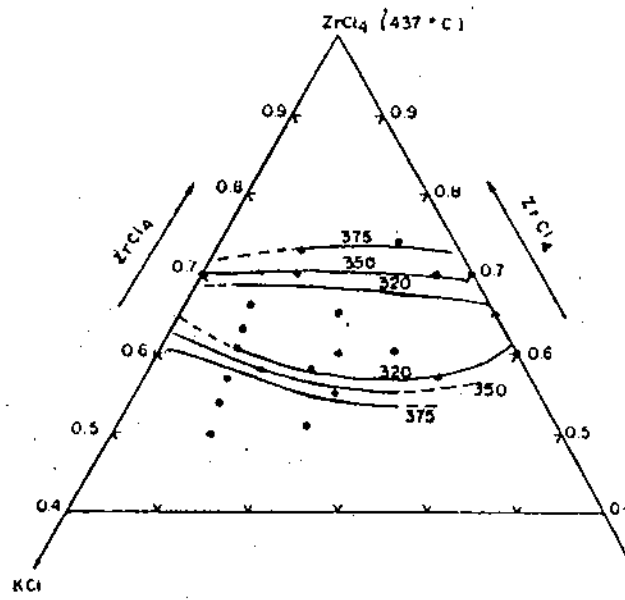
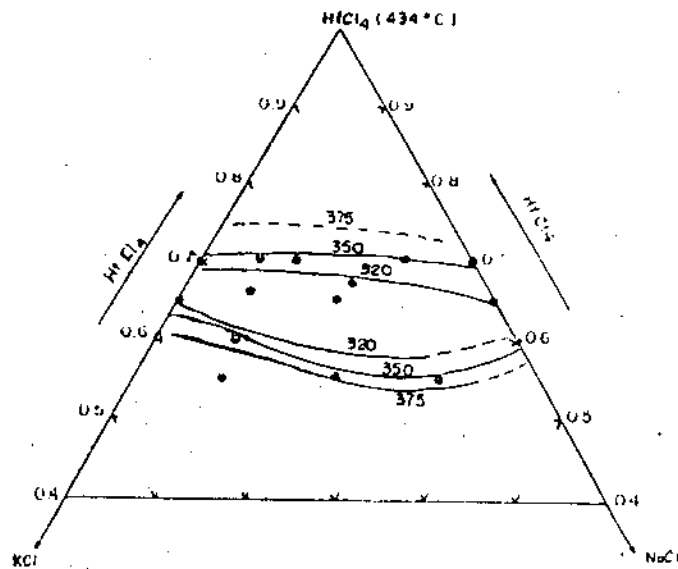


Figura 20  
Sistemas  $\text{MCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ; región de bajas temperaturas de fusión  
(Kim y Spink, 1975c)



sistema  $\text{NaCl, KCl, ZrCl}_4$



sistema  $\text{NaCl, KCl, HfCl}_4$

### Clorocirconatos y clorohafniatos

Estos compuestos se han obtenido por distintos métodos:

- Precipitación de soluciones de  $\text{MOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ACl}$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) en  $\text{HCl}$  concentrado (Engel, 1935; Toptygina y Barskaya, 1965, 1967).
- Fusión de cantidades estequiométricas de  $\text{MCl}_4$  y  $\text{ACl}$  en tubos de cuarzo (Morozov y Sun In'ChZhu, 1959b; Gelbman y Westland, 1975).
- Acción de  $\text{MCl}_4$  gaseoso a aprox. 1 atm sobre  $\text{ACl}$  finalmente dividido, en un aparato como el de la Fig. 21 (Lister y Flengas, 1964).

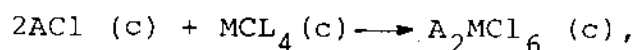
La temperatura del último proceso mencionado y algunas propiedades de los productos obtenidos en el mismo laboratorio, se muestran en las tablas 6, 7 y 8.

Los compuestos  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$  y  $\text{NH}_4$ , cristalizan en el sistema cúbico, estructura tipo  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , con 4 fórmulas por celda unitaria; los parámetros de algunas de éstas son:

|                            | Parámetro a (Å) | Dens. calc.            | Referencias              |
|----------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|
| $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ | 10,407 A        | 3,36 g/cm <sup>3</sup> | Engel, 1935              |
| $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$ | 10,394 A        | 3,89 g/cm <sup>3</sup> | Kipouros y Flengas, 1983 |
| $\text{Rb}_2\text{ZrCl}_6$ | 10,178 A        | 2,99 g/cm <sup>3</sup> | Engel, 1935              |
| $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  | 10,082 A        | 2,48 g/cm <sup>3</sup> | Lister y Flengas, 1964   |
| $\text{K}_2\text{HfCl}_6$  | 10,036 A        | 3,08 g/cm <sup>3</sup> | Kipouros y Flengas, 1983 |

Se han publicado ángulos de difracción observados para  $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$  (Lister y Flengas, 1964);  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$  (Dutrizac y Flengas, 1967) y  $\text{Na}_2\text{HfCl}_6$  (Kipouros y Flengas, 1983). Este último parece tener estructura tetragonal.

Gelbman y Westland (1975) obtuvieron los calores de complejación correspondientes a la reacción



a partir de mediciones calorimétricas de los calores de solución de los compuestos individuales. Con estos valores calcularon los calores de formación. Empleando  $-981 \pm 3$  y  $-990 \pm 2$  kJ/mol para las  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{ZrCl}_4(\text{c})$  y el  $\text{HfCl}_4(\text{c})$ , valores que están de acuerdo con la bibliografía más reciente, los resultados son los siguientes:

| Compuesto                  | $\Delta H_c^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ | $-32 \pm 2$                 | $-1835 \pm 4$               |
| $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  | $-79 \pm 2$                 | $-1932 \pm 4$               |
| $\text{CsZrCl}_6$          | $-145 \pm 2$                | $-1992 \pm 4$               |
| $\text{Na}_2\text{HfCl}_6$ | $-46 \pm 3$                 | $-1858 \pm 4$               |
| $\text{K}_2\text{HfCl}_6$  | $-96 \pm 3$                 | $-1958 \pm 4$               |

La descomposición térmica de estos compuestos se trata en la sección siguiente.

También se han preparado los compuestos  $\text{H}_2\text{ZrCl}_6$ , p.f.  $154,5^\circ\text{C}$  y  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{ZrCl}_6$  (Pascal, 1963).

La estabilidad de clorocirconatos alcalinos en atmósferas de oxígeno e hidrógeno fue estudiada por Beresneva y col. (1974, 1975).

Figura, 21

Aparato para preparación de compuestos  $A_2MCl_6$   
(Lister y Flengas, 1964)

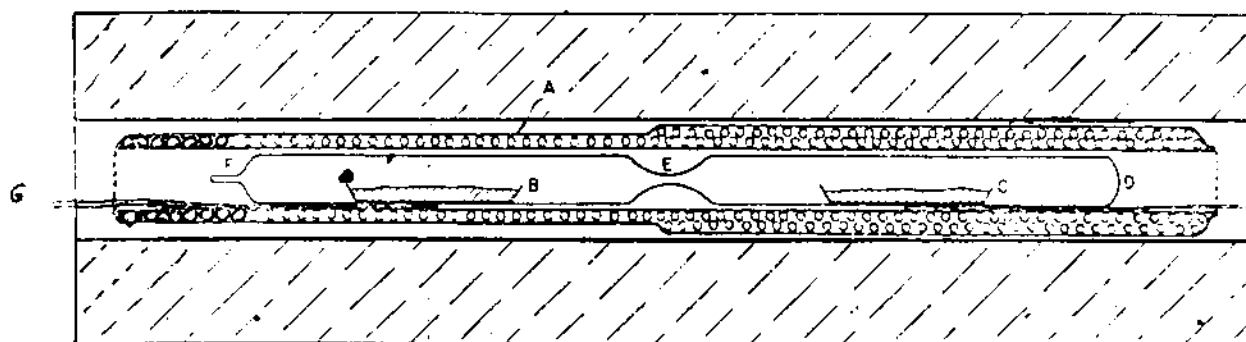


Tabla 6

Preparación y algunas propiedades de compuestos  
 $A_2MCl_6$ . (Flengas y Pint, 1969)

| Compuesto         | Temperatura<br>de $XCl_4$<br>( $P=1$ atm.) | Temperatura<br>de $MCl$<br>(Reacción<br>Temp.) | Color<br>del<br>Producto | Densidad         | Punto<br>de<br>Fusión  |
|-------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------|------------------|------------------------|
|                   | (°C)                                       | (°C)                                           |                          | (g/cc<br>a 25°C) | (°C)                   |
| $K_2TiCl_6$ (13)  | 135                                        | $410 \pm 10$                                   | amarillo<br>claro        | 2.40             | $695 \pm 5$            |
| $Rb_2TiCl_6$ (10) | 135                                        | $410 \pm 10$                                   | verde<br>claro           | 2.92             | $686 \pm 5$            |
| $Cs_2TiCl_6$ (10) | 135                                        | $410 \pm 10$                                   | amarillo<br>verdoso      | 3.28             | $691 \pm 5$            |
| $Li_2ZrCl_6$ (9)  | 330                                        | 450                                            | blanco                   | 2.50             | $535 \pm 1$            |
| $Na_2ZrCl_6$ (11) | 330                                        | 425 - 525                                      | gris claro               | 2.43             | $646 \pm 1$            |
| $K_2ZrCl_6$ (11)  | 330                                        | 425 - 525                                      | gris claro               | 2.44             | $799 \pm 2$            |
| $Rb_2ZrCl_6$ (9)  | 330                                        | 475                                            | blanco                   | 2.94             | 812                    |
| $Cs_2ZrCl_6$ (12) | 330                                        | 400                                            | blanco                   | (3.36)           | (805) (11)<br>817 (12) |
| $BaZrCl_6$ (9)    | 330                                        | 400 - 425                                      | blanco                   | 3.15             | -                      |
| $SrZrCl_6$ (9)    | 33                                         | 400 - 425                                      | blanco                   | 3.05             | -                      |
| $Li_2HfCl_6$ (9)  | ~330                                       | 450                                            | blancuzco                | -                | $557 \pm 1$            |
| $Na_2HfCl_6$ (12) | ~330                                       | 450                                            | blancuzco                | -                | $680 \pm 1$            |

Tabla 7

Propiedades termodinámicas de compuestos  $A_2MCl_6$   
(Dutrizac y Flengas, 1967a)

Calores y entropías de transformación

| Sal          | Temp. de transformación (°C) | Tipo de transformación            | Calor de transformación (cal/mol.) | Entropía de transformación (e.u.) | Desviación Standard de calor de transformación (cal.) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $Li_2ZrCl_6$ | 535                          | Sólido-líquido                    | 9 300                              | 11.5                              | 1 600                                                 |
| $Li_2HfCl_6$ | 557                          | Sólido-líquido                    | 8 800                              | 10.6                              | 1 300                                                 |
| $Na_2ZrCl_6$ | 351-385                      | $\alpha$ -Sólido- $\beta$ -sólido | 7 000                              | 10.9                              | 1 000                                                 |
|              | 646                          | Sólido-líquido                    | 4 000                              | 4.4                               | 1 300                                                 |
| $K_2ZrCl_6$  | 614-631                      | $\alpha$ -Sólido- $\beta$ -sólido | 4 500                              | 5.0                               | 1 500                                                 |
|              | 800                          | Sólido-líquido                    | 5 500                              | 5.1                               | 2 000                                                 |

Coefficientes de las ecuaciones  $H = AT + BT^2 + C$   
(cal/mol) y  $C_p = A + 2BT$  (cal/ C mol)

| Sal          |                  | Interv. temp. (°C) | A    | $10^3B$ | -C     | Desviación Standard de H (cal) |
|--------------|------------------|--------------------|------|---------|--------|--------------------------------|
| $Li_2ZrCl_6$ | Sólido           | 25-535             | 42.5 | 2.51    | 14 900 | 690                            |
|              | Líquido          | 535-570            | 76.9 | —       | 17 100 | 970                            |
| $Li_2HfCl_6$ | Sólido           | 25-557             | 11.4 | 5.69    | 8 450  | 520                            |
|              | Líquido          | 557-615            | 76.9 | —       | 15 100 | 810                            |
| $Na_2ZrCl_6$ | $\alpha$ -Sólido | 25-370             | 58.8 | —       | 17 500 | 480                            |
|              | $\beta$ -Sólido  | 370-646            | 63.7 | —       | 13 700 | 560                            |
|              | Líquido          | 646-725            | 61.7 | —       | 7 870  | 730                            |
| $K_2ZrCl_6$  | $\alpha$ -Sólido | 25-620             | 47.2 | 1.09    | 15 000 | 930                            |
|              | $\beta$ -Sólido  | 620-800            | 64.9 | —       | 17 820 | 590                            |
|              | Líquido          | 800-870            | 78.0 | —       | 25 400 | 1 460                          |

Tabla 8

Propiedades termodinámicas del  $CsZrCl_6$   
(Kucharski y Flengas, 1974)

Coefficientes de las ecuaciones  $H_T - H_{298} = a_0 + a_1T + a_2T^2$

| Compuesto              | $a_0$   | $a_1$  | $a_2 \times 10^3$ | Desviación Standard | $T_f$ (°C) | $\Delta H_f$ (kcal/mol) | $\Delta S_f$ (cal/mol K) |
|------------------------|---------|--------|-------------------|---------------------|------------|-------------------------|--------------------------|
| $Cs_2ZrCl_6$ (sólido)  | -19 985 | 56.717 | 6.793             | 300                 | 808.7      | $17.53 \pm 0.58$        | 15.9                     |
| $Cs_2ZrCl_6$ (líquido) | -12 579 | 73.426 |                   | 460                 |            |                         |                          |
| $CsMnCl_3$ (sólido)    | -10 890 | 34.587 |                   | 280                 | 593        | $15.70 \pm 0.41$        | 18.0                     |
| $CsMnCl_3$ (líquido)   | 1 911   | 37.937 |                   | 300                 |            |                         |                          |
| $Cs_2MnCl_4$ (sólido)  | -6 269  | 23.091 |                   | 390                 | 538        | $6.29 \pm 0.80$         | 7.8                      |
| $Cs_2MnCl_4$ (líquido) | -3 433  | 27.354 |                   | 700                 |            |                         |                          |

### Presión de vapor y otras propiedades

La relación presión-temperatura-composición es, junto con los diagramas de fases, la información básica para manejar sistemas con un componente volátil. Es, además, fuente de información termodinámica.

En general los datos experimentales se presentan ajustados a la forma funcional  $\log P = A - B/T$ .

En la Fig. 22 se muestra un esquema de la relación presión-temperatura para distintos valores de la composición, válida para los sistemas  $\text{ACl-MCl}_4$ . Peritéticos y transformaciones polimórficas que ocurren en algunos de ellos, introducirían las correspondientes discontinuidades en las pendientes de las curvas, alterando poco su aspecto.

Kellog y col. (1955) estudiaron el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl}$ , y las regiones de bajas temperaturas de fusión del binario  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl}$  y del pseudobinario  $\text{ZrCl}_4\text{-(NaCl+KCl equimolar)}$ . Los resultados de presión de vapor están incluidos como isobaras en los diagramas de fases (Figs. 10, 11 y 12), en un tipo de representación muy útil por la gran cantidad de información que concentra (Ver también Tabla 11 y Figs. 23 y 24).

Los autores concluyen que electrolitos cuya composición sea cercana a la de los eutécticos de bajo punto de fusión, especialmente el ternario  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ , podrían ser apropiados para la electrodeposición de circonio; consideran aceptable para tal fin las siguientes condiciones: temperatura, 300 °C; presión de vapor menor de 200 torr; rango de composición 60-67 mol%  $\text{ZrCl}_4$ ; conductividad, 0,3-0,4  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (del orden de la de los electrolitos acuosos industriales para refinación de metales).

La variación de la conductividad eléctrica con la temperatura (Fig. 25), es similar a la de los cloruros alcalinos fundidos; esto indicaría que el mecanismo de conducción es electrolítico.

El  $\text{ZrCl}_4$  que se desprende al calentar a 500 °C mezclas líquidas con 12 % de NaCl o KCl es más puro que el material con que se preparó la mezcla; esto indica un método de purificación (Horrigan, 1955). Spink (1962) consiguió purificar  $\text{ZrCl}_4$  simplemente burbujeándolo a través de mezclas de bajas temperaturas de fusión, de  $\text{ZrCl}_4$ , NaCl y KCl. Se obtendrían mejores resultados con un proceso cíclico de absorción a 300 °C y desorción a 400 °C (Spink, 1977; patente de Ross, 1963).

Un inconveniente de estos sistemas es que la región líquida estable a presión atmosférica está limitada a una estrecha región de composiciones alrededor de la del eutéctico.

Kim y Spink (1974) midieron presiones de vapor sobre sistemas pseudobinarios  $\text{MCl}_4$ -NaCl-KCl con la misma relación NaCl-KCl que el eutéctico ternario: 8:29 moles, esperando obtener mayor libertad en la formulación de líquidos homogéneos, útiles para la separación de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  por destilación extractiva. La isobara de 1 atm se extiende, en la región líquida, entre aprox. 57 y 69 mol%, o sea 81 a 88 % w/w, de  $\text{ZrCl}_4$ , y en un rango algo menor para  $\text{HfCl}_4$  (Figs. 16 y 26). En los sistemas que contienen ambos tetracloruros sus presiones son aditivas, como se comentó al tratar sistemas con compuestos homólogos de Zr y Hf.

El empleo de este sistema en la destilación extractiva ha sido estudiado en detalle por Spink (1976 y 1977) y Spink y Jonasson (1981).

Un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto (Asvestas, Dutrizac, Flengas, Kipouros, Lister, Pint), ha reali-

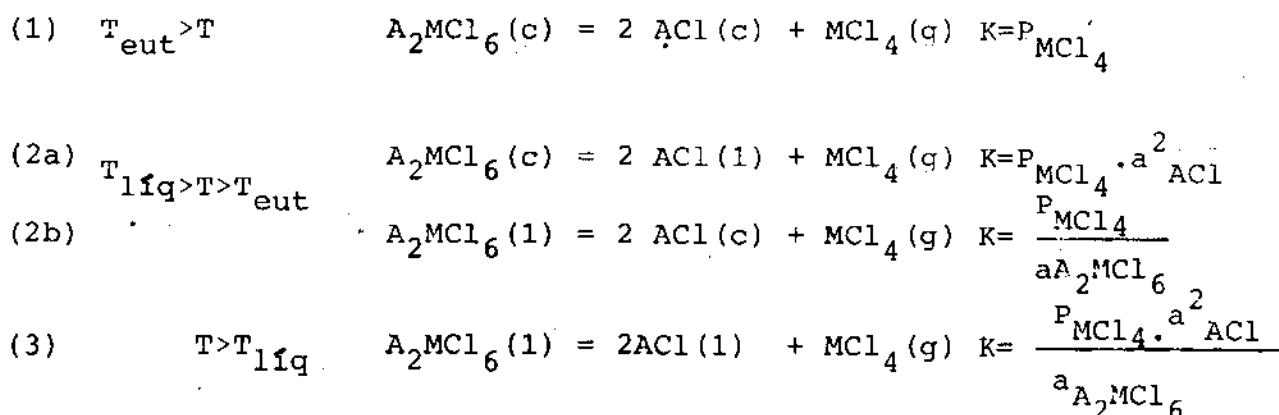
zando un detallado estudio de los subsistemas  $ACl-A_2MCl_6$  en relación a su utilidad potencial como electrolitos para electrodposición y electrorrefinación de Zr y Hf, y de los compuestos  $A_2MCl_6$  con referencia al dehafniado de Zr. Sus resultados se exponen a continuación (Tablas 9 a 17 y Figs. 27 a 36, con las citas bibliográficas).

Una fuente de error difícil de minimizar en la medida de la presión de vapor en la región líquida de estos sistemas, consiste en que el aumento de presión implica una transferencia de  $MCl_4$  a la fase gaseosa, con el consiguiente cambio de composición de la fase líquida. La magnitud de este efecto aumentará con la relación entre el volumen del aparato de medida y la cantidad de material empleado. La correlación obtenida entre presión y temperatura deberá referirse a una composición corregida para condiciones promedio.

El problema no se presenta a temperaturas a las cuales hay más de una fase condensada: dos sólidos puros (ya que no hay solubilidad sólida), o un líquido saturado con un sólido puro; en estos casos la presión no es afectada por la composición global del sistema.

En el caso de líquido saturado, la cantidad de sólido disuelto aumenta con la temperatura, y puede esperarse que la relación entre  $\log P$  y  $T^{-1}$  sea una línea algo curva (Figs. 27 y 28). A pesar de ésto es común que se ajusten los resultados experimentales con una recta de cuadrados mínimos.

La descomposición de los hexaclorometalatos, puros o en mezclas con cloruros alcalinos, está descrita por las siguientes ecuaciones:



En las expresiones de las constantes de equilibrio se consideró inmiscibilidad de los sólidos y comportamiento ideal del gas. Para los estados tipo se escogieron los sólidos puros, para las fases condensadas, y gas ideal a 1 atm para el  $MCl_4$ .

A temperaturas menores que la del eutéctico el equilibrio está determinado sólo por la presión del vapor de  $MCl_4$ ; de su variación con la temperatura se pueden obtener fácilmente las variaciones de entalpía y entropía de la descomposición de los hexaclorometalatos (Tabla 9).

La actividad de  $A_2MCl_6$  en la región líquida puede calcularse a partir de datos de presión de vapor, tomando actividad unitaria para el compuesto líquido puro (Figs. 29 y 30). Los resultados concuerdan aceptablemente con los obtenidos de los diagramas de fases.

Las figuras también contienen las actividades calculadas del cloruro alcalino. Se observa que los componentes  $ACl$  y  $A_2MCl_6$  son más apropiados para describir las soluciones, que  $ACl$  y  $MCl_4$ .

Las desviaciones positivas y la actividad no nula de  $\text{ACl}$  para  $X_{\text{ACl}} = 0$ , indican el grado de inestabilidad de las especies  $\text{MCl}_6^{2-}$ . Los coeficientes de actividad pueden correlacionarse con la ecuación

$$\log \gamma_{\text{A}_2\text{MCl}_6} = \frac{a}{2,3.R.T} + X_{\text{ACl}}^2 \cdot \frac{b}{2,3.R.T}$$

Se encuentra que el parámetro de interacción,  $b$ , disminuye con el cuadrado del radio iónico (Fig. 31); esta relación puede interpretarse suponiendo que la inestabilidad de las soluciones está relacionada con la repulsión electrostática entre los iones  $\text{MCl}_6^{2-}$ , la cual disminuye al separarse por cationes de mayor tamaño.

Dado que el parámetro  $a$  de la ecuación anterior no es nulo, estas soluciones no responden al modelo de soluciones "regulares"; la causa podría ser la desviación respecto de la mezcla aleatoria, debido a las diferencias significativas de tamaño y carga eléctrica de los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{MCl}_6^{2-}$ .

El empleo de estas soluciones como electrolitos para electrodeposición de Zr y Hf requiere una baja presión de vapor, para limitar el arrastre de  $\text{MCl}_4$  por el cloro desprendido durante la electrólisis. Electrolitos binarios con  $\text{LiCl}$  y probablemente,  $\text{NaCl}$ , no son apropiados; los ternarios  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  ofrecen la posibilidad de trabajar a temperaturas más bajas que los sistemas con  $\text{KCl}$  solamente (tablas 12 y 13; Fig.s 32 y 33).

Las soluciones más estables son las que contienen  $\text{CsCl}$ , y se ha indicado que esa propiedad es importante también en la obtención de depósitos electrolíticos morfológicamente buenos y altas eficiencias de corriente (Pint y Flengas, 1978).

La estabilidad de los compuestos  $A_2MCl_6$  puros está indicada por sus temperaturas de descomposición, definidas como aquellas a las cuales la presión de equilibrio es 1 atm (Tabla 10).

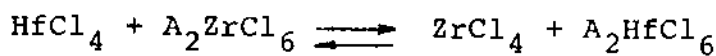
En la Fig. 34 se observa que los compuestos de Hf son sensiblemente más estables que los de Zr (y éstos más que los de Ti). La estabilidad es mayor cuanto mayor es el radio del catión, paralelamente a lo que ocurre con las soluciones en cloruros alcalinos (las temperaturas de descomposición de los compuestos de Li y Na son algo más bajas que las de fusión, y algo más altas las de los otros metales alcalinos).

Dutrizac y Flengas (1967a) razonan que, si la descomposición es impulsada por la repulsión electrostática entre los aniones  $MCl_6^{2-}$ , la estabilidad debe aumentar con el parámetro

$$\frac{(\text{radio covalente del Cl} + \text{radio del ión metálico})^2}{\text{carga del ión metálico}}$$

Aunque no es claro porqué la relación es lineal (Fig. 35), el gráfico indica que el hipotético  $CaZrCl_6$  sería aún menos estable que los compuestos de Sr y Ba, mientras que la presión sobre el  $MgZrCl_6$  sería superior a la del  $ZrCl_4$  a las mismas temperaturas, por lo cual no existiría.

La mayor estabilidad de los compuestos de Hf sugiere un método de separación de los tetracloruros basado en la reacción de intercambio



$$K_{ex} = \frac{P_{ZrCl_4} \cdot X_{A_2HfCl_6}}{P_{HfCl_4} \cdot X_{A_2ZrCl_6}}$$

Valores de  $K_{ex}$  calculados para varios metales alcalinos se observan en la Fig. 36. En la expresión de la constante de in-

intercambio se ha considerado comportamiento ideal de la fase vapor y de la solución sólida; esto concuerda con los resultados experimentales de eficiencia de separación (Kipouros y Flengas, 1983)

Este método ha sido objeto de una patente canadiense (Dutrizac y Flengas, 1971), y también ha interesado a investigadores indios (Majumdar y Ray, 1972; Ray y col., 1978).

La cinética de la reacción de los tetracloruros con cloruros alcalinos (favorable al  $ZrCl_4$ ), ha sido estudiada por Pint y Flengas (1971), Majumdar y col., (1976) y Ray y col. (1978).

Salyulev y col. (1979, 1980, 1981) midieron la presión de vapor sobre sistemas binarios con  $HfCl_4$ .

Smirnov y col. (1970) midieron el coeficiente de difusión del Zr (IV) en cloruros alcalinos líquidos.

Figura 22

Esquema de la relación P-T-X, para sistemas  
ACl-MCl<sub>4</sub> (Flengas y Pint, 1969)

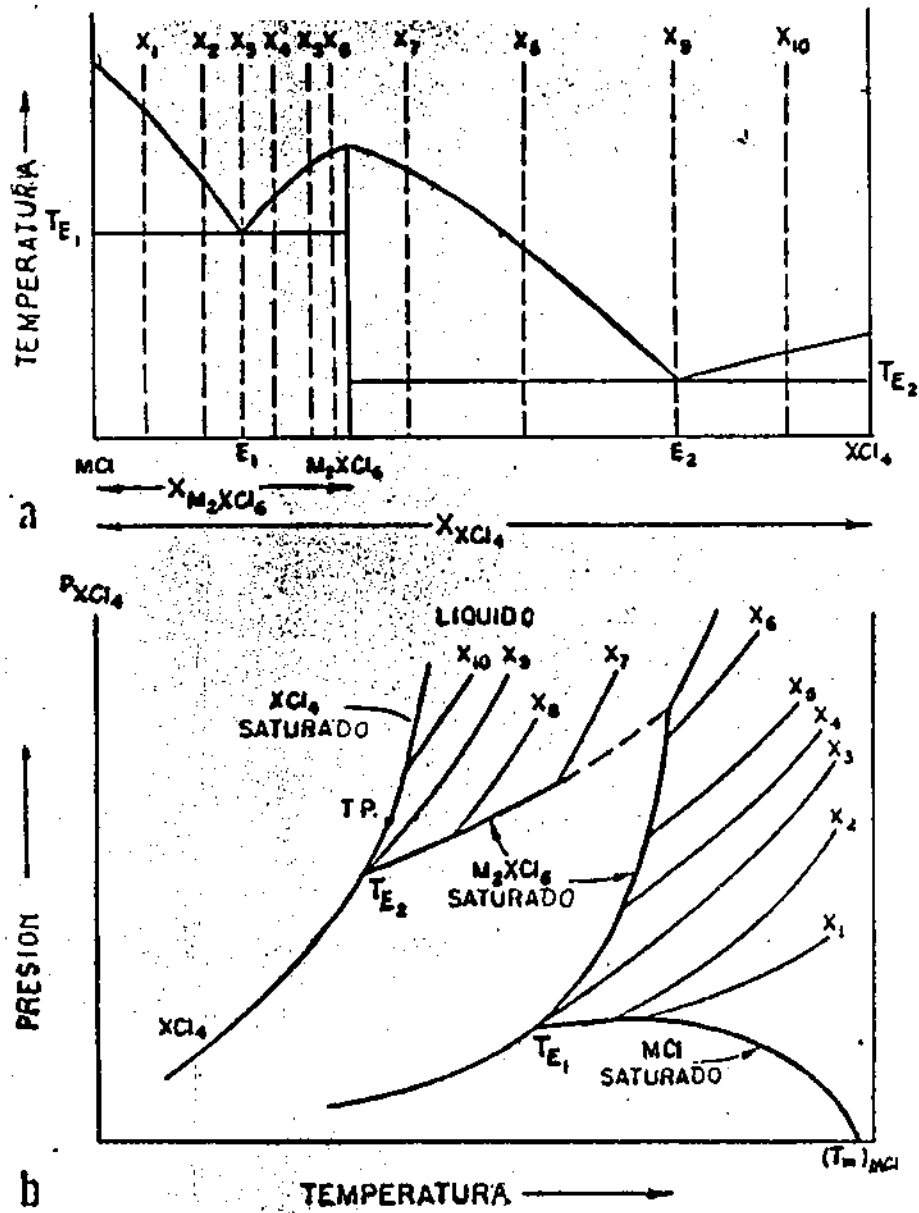


Figura 23

Presión de vapor sobre el sistema  
 $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl}$  (Kellog y col., 1955)

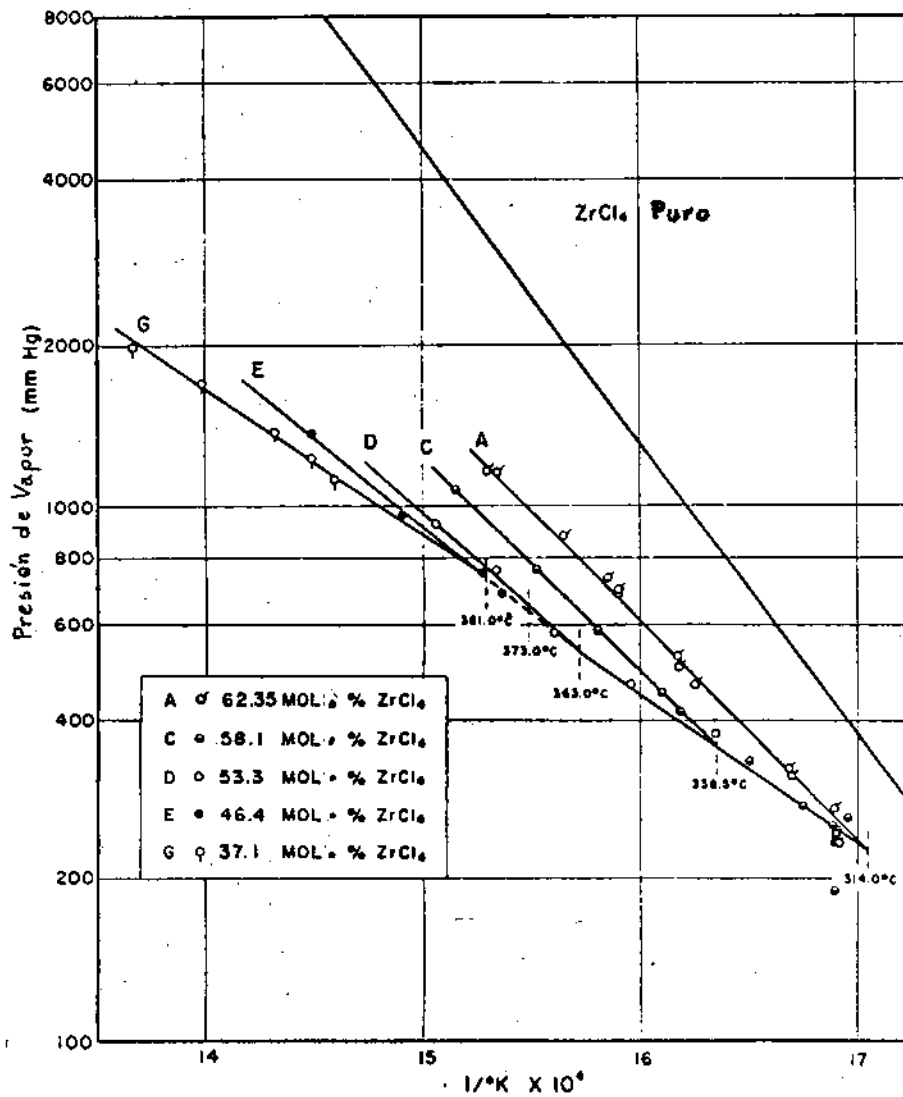


Figura 24

Presión de vapor sobre sistemas  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl}$  y  $\text{ZrCl}_4\text{-(NaCl-KCl 1:1 moles)}$   
(Kellogg y col., 1955)

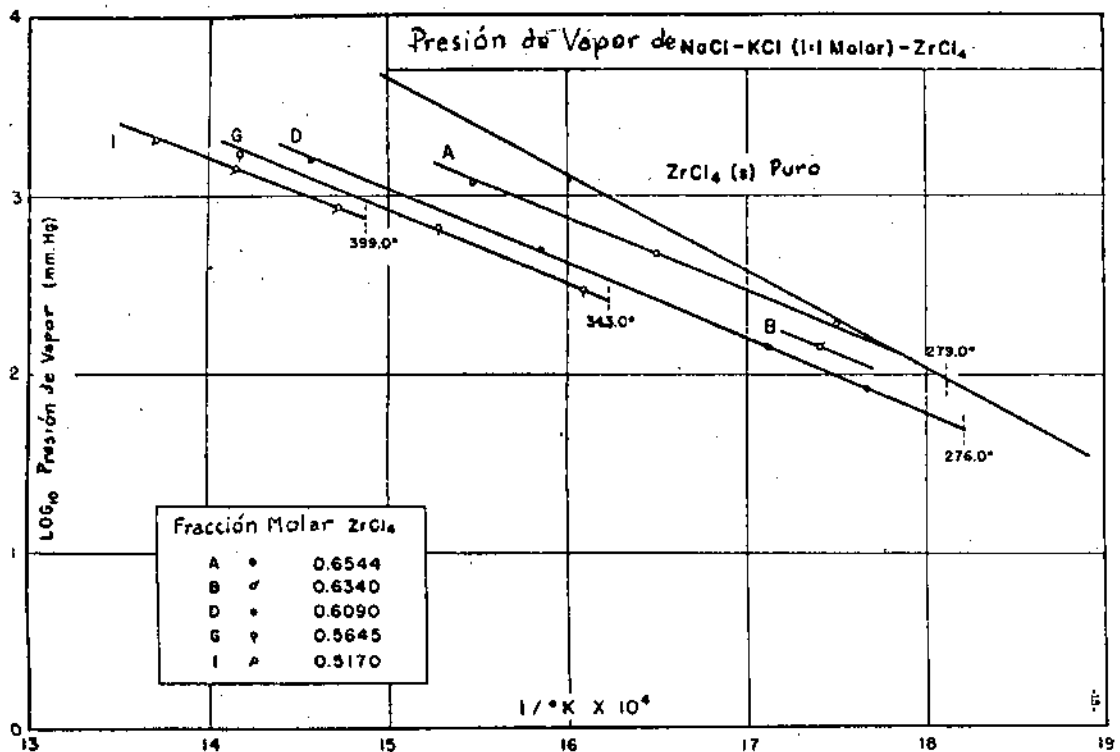
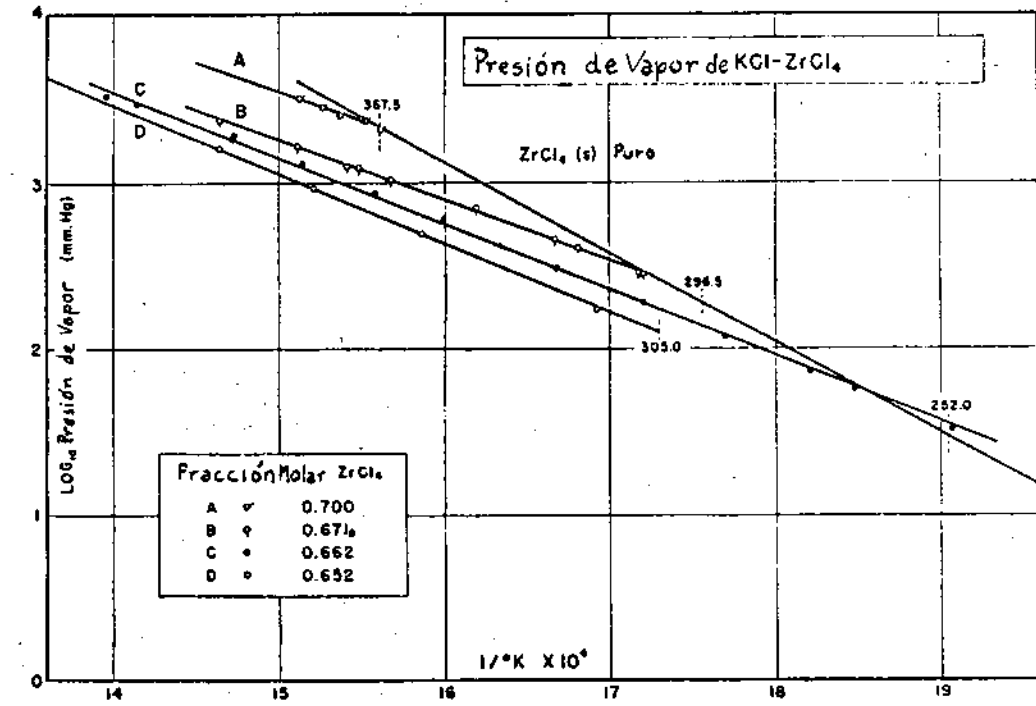


Figura 25  
Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) de sistemas  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl}$  y  $\text{ZrCl}_4\text{-(NaCl -KCl, 1:1 moles)}$  (Kellogg y col., 1955)

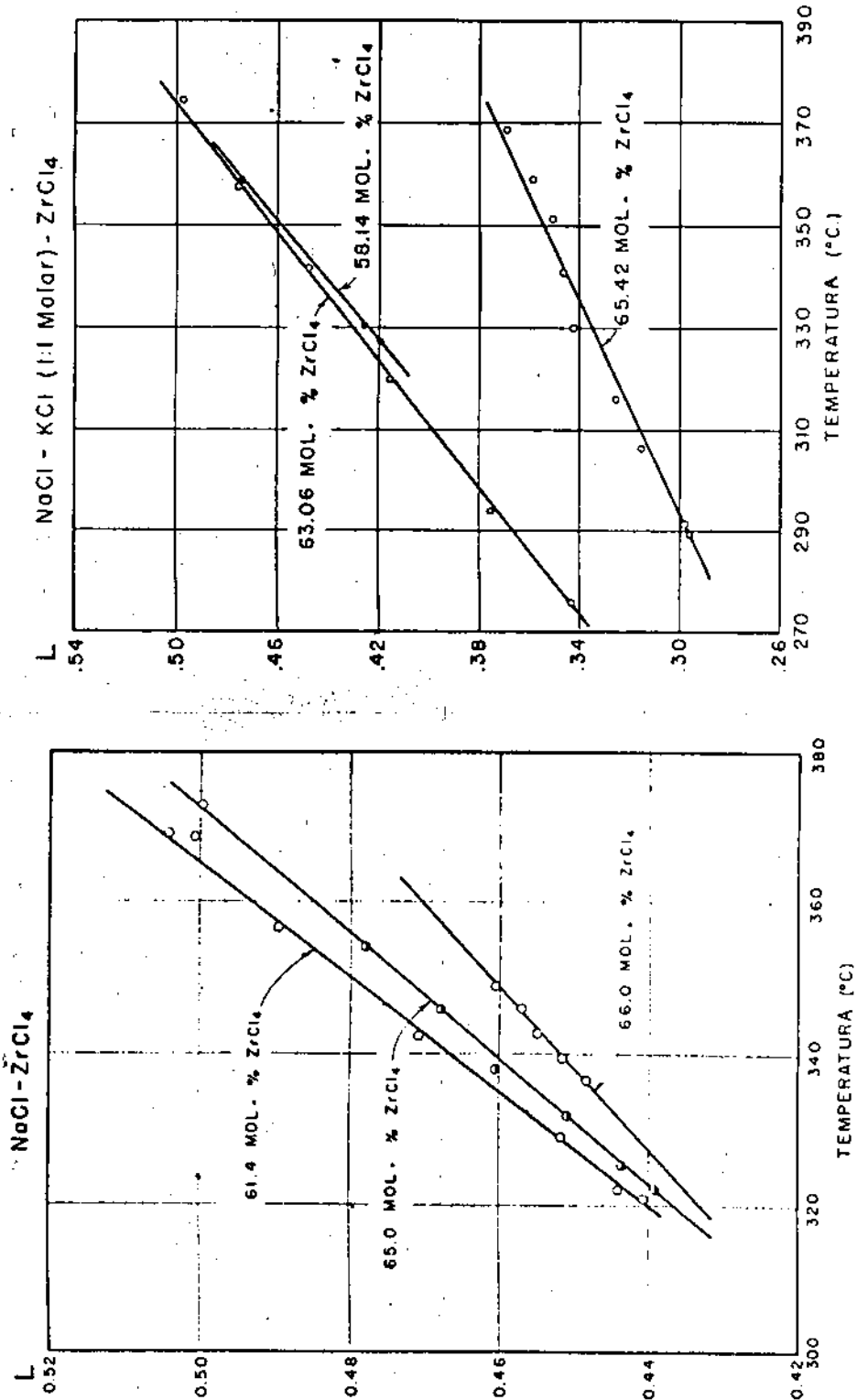


Figura 26

Presión de vapor sobre sistemas  $\text{MCl}_4$ -(NaCl-KCl, 8:29 moles)  
(Kim y Spink, 1974)

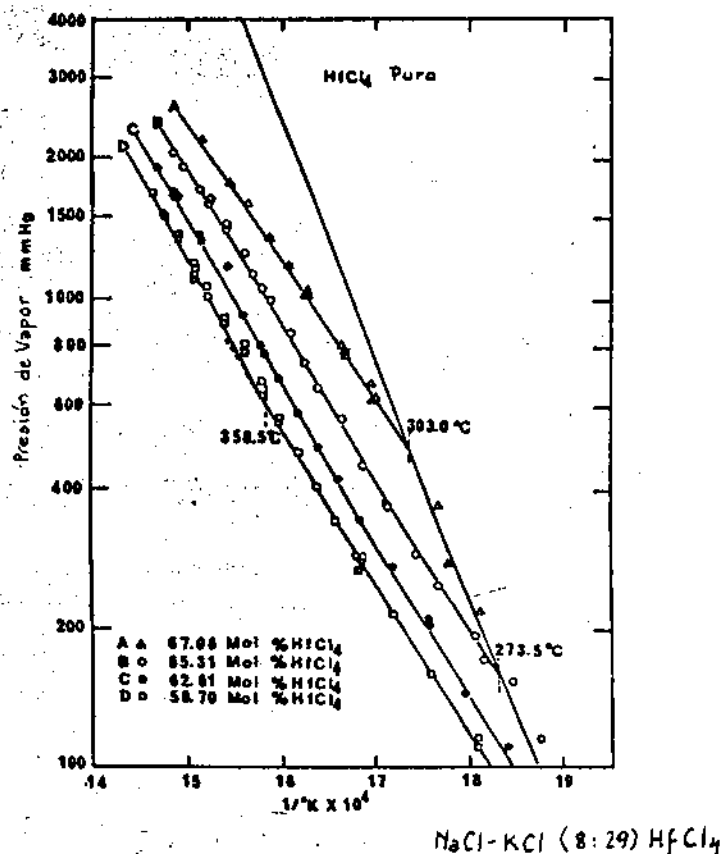
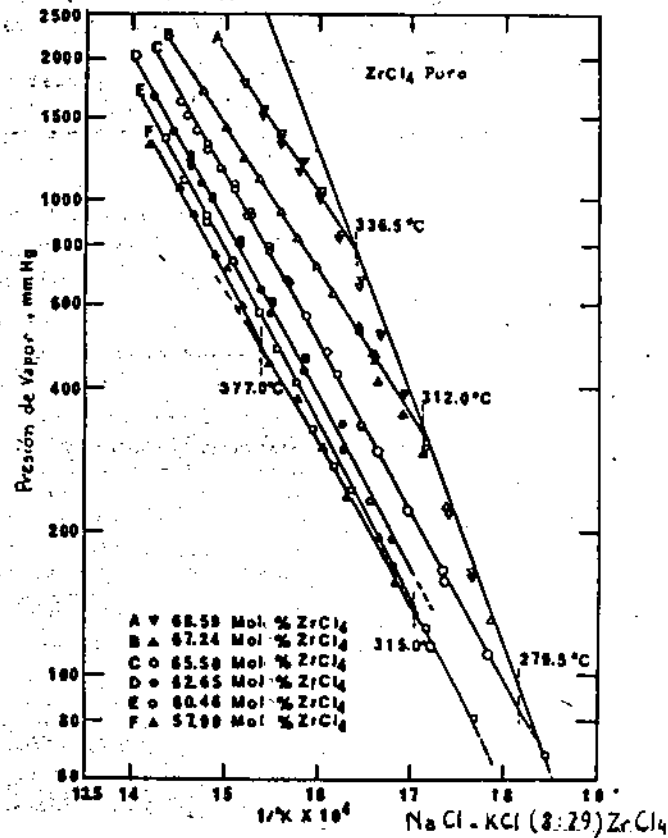


Figura 27

Presión de vapor de los compuestos  $\text{Na}_2\text{MCl}_6$ . Resultan dudosos los resultados de Kershunov y Gregory (1964) y de Morozov y Sun-In-Chzhu (1959b) debido a que no muestran una discontinuidad en la pendiente a la temperatura del eutéctico (Kipouros y Flengas, 1981)

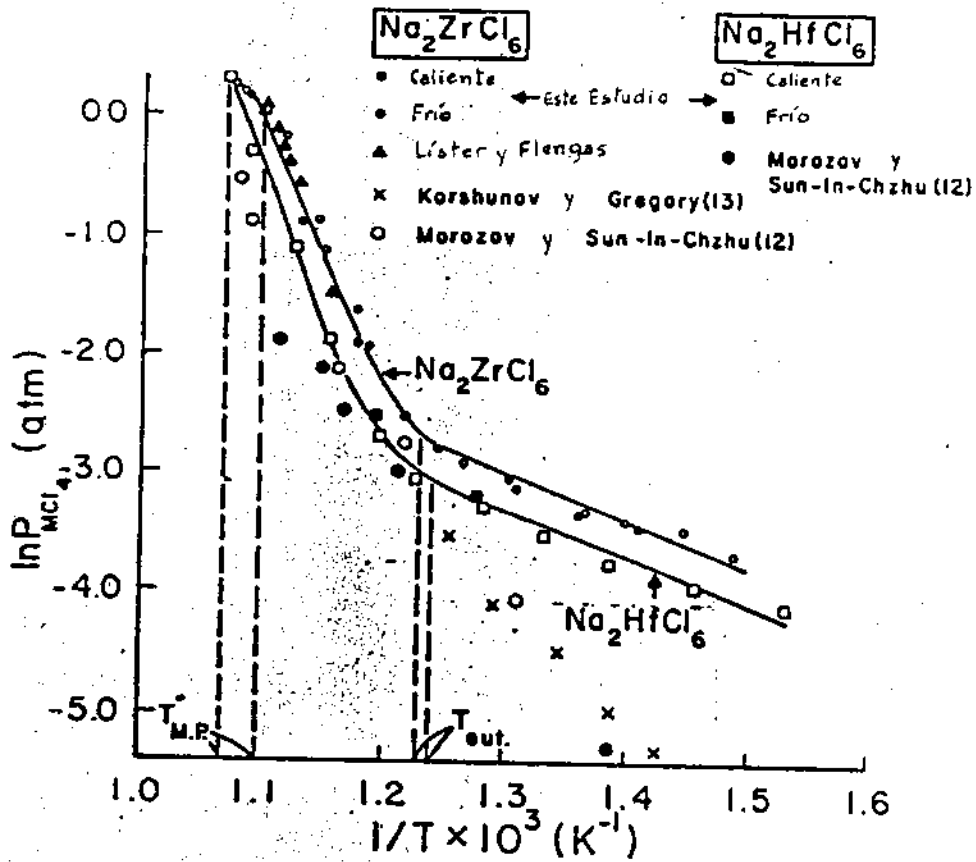


Figura 28  
Presión de vapor de los compuestos  $A_2MCl_6$   
(Kipouros y Flengas, 1983)

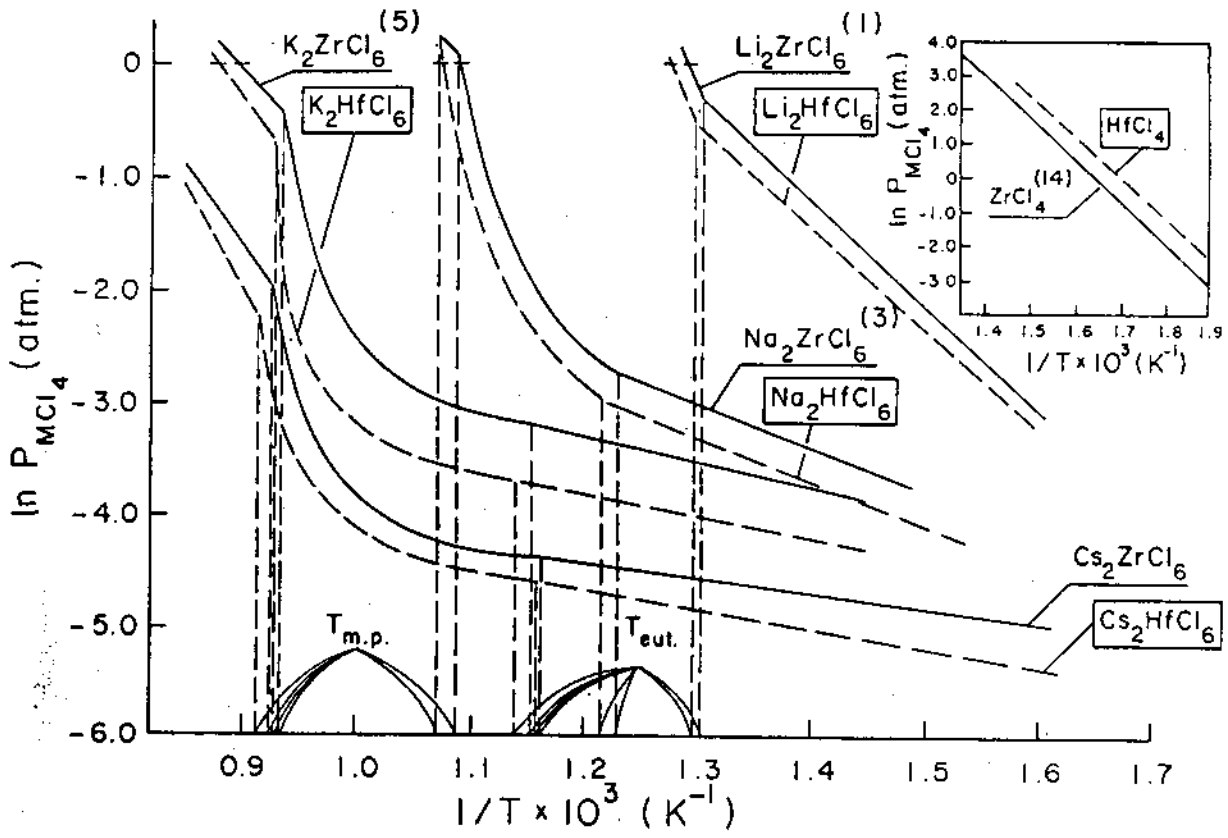


Figura 29

Actividad en sistemas  $\text{ACl}-\text{A}_2\text{ZrCl}_6$ . Las  $X'\text{ACl}$  son concentraciones referidas al sistema  $\text{ACl}-\text{ZrCl}_4$  (Flengas y col. 1968)

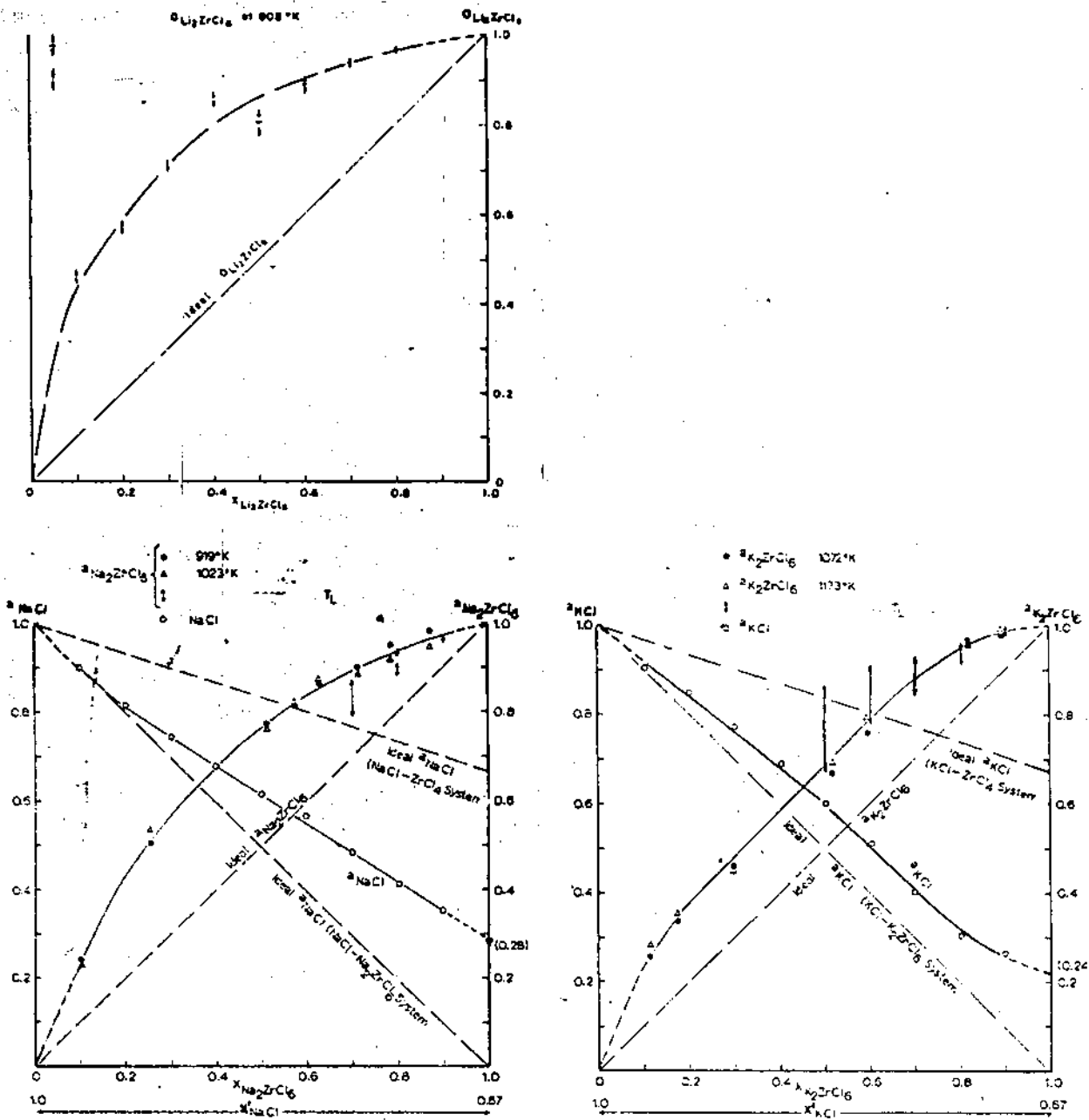


Figura 30  
Actividad en el sistema  $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$   
Asvestas y col., 1977

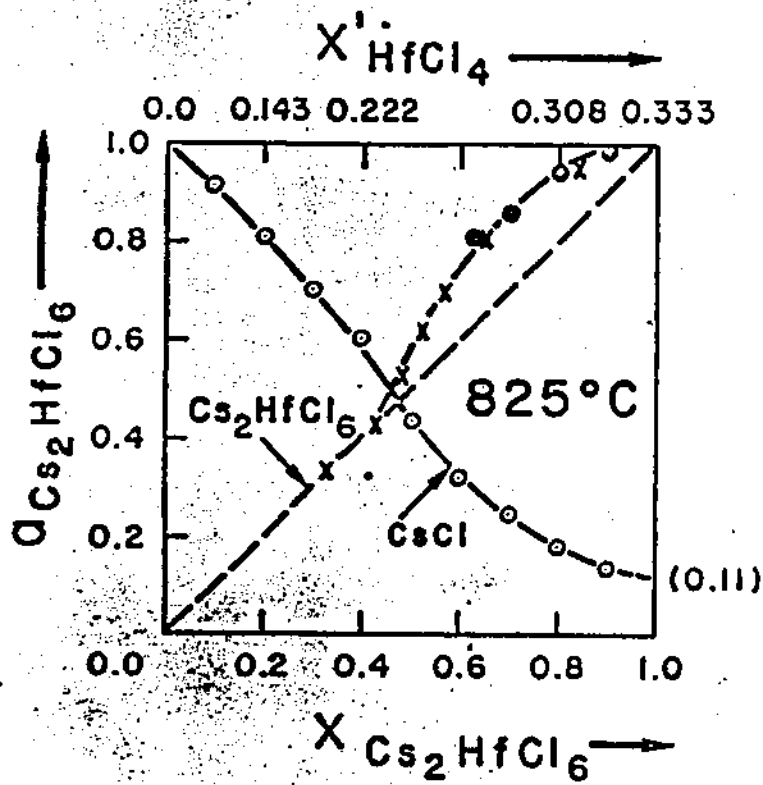


Figura 31

Modelo de solución regular para el sistema  
 $\text{ACl}-\text{A}_2\text{ZrCl}_6$  (Flengas y col., 1968)

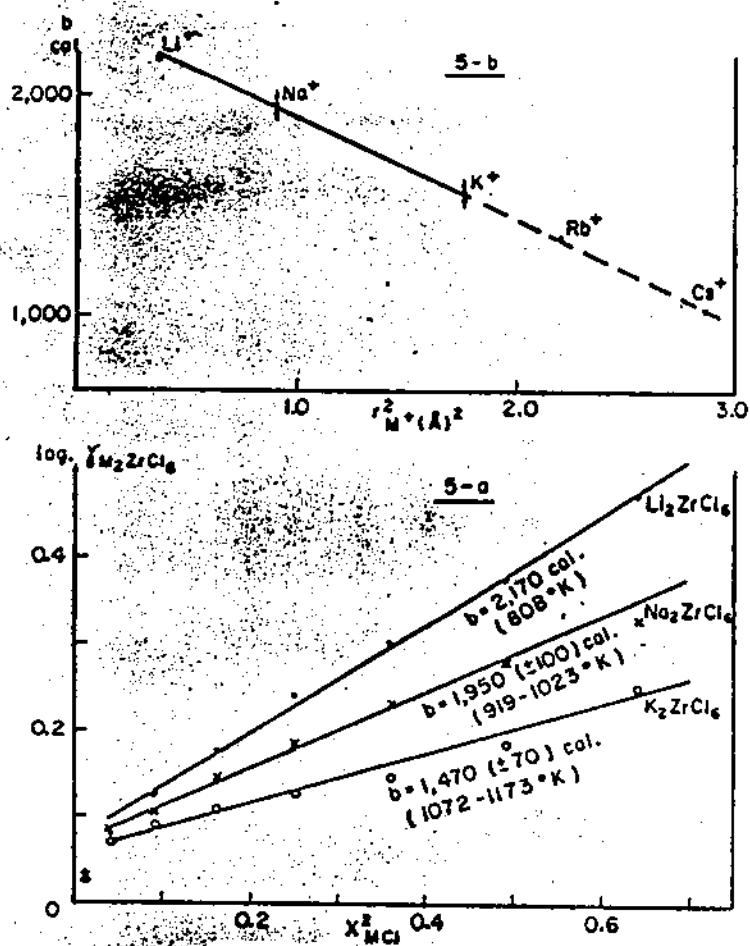
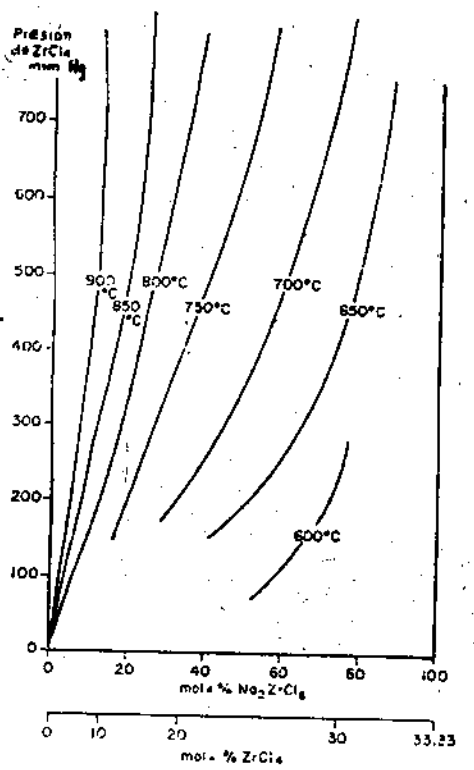
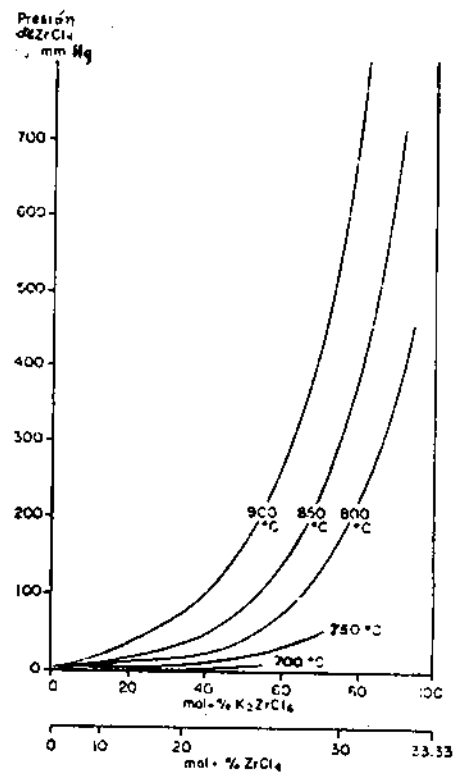


Figura 32

Presión de vapor sobre los sistemas  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ . (Lister y Flengas, 1965)

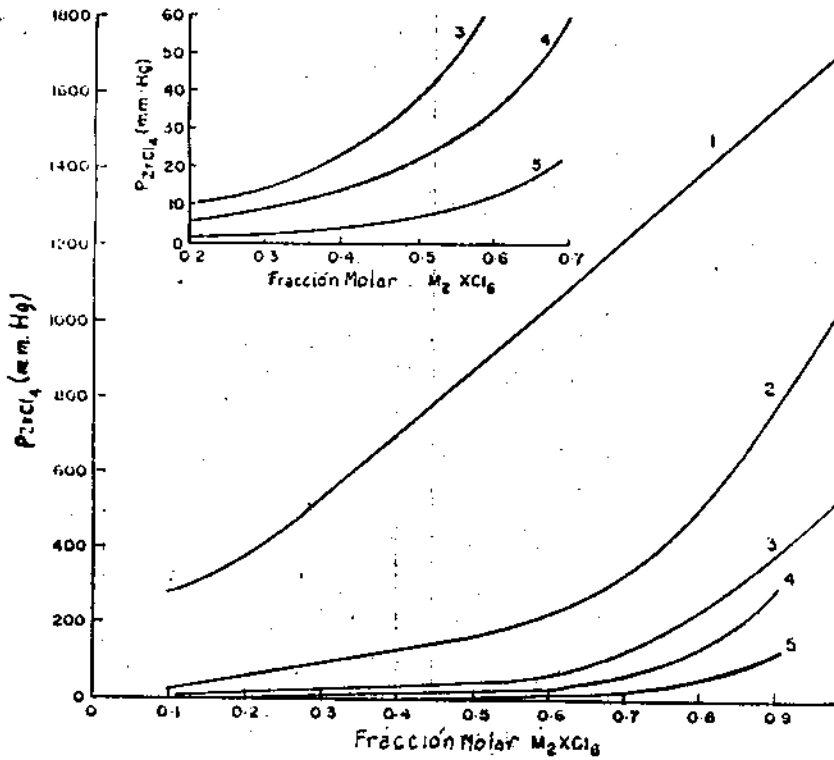


$\text{ZrCl}_4$  en el  $\text{NaCl}-\text{ZrCl}_4$



$\text{ZrCl}_4$  en el  $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$

Figura 33  
Presión de vapor sobre sistemas  $ACl-A_2ZrCl_6$   
(Flengas y Pint, 1969)



- Curva 1: sistema  $LiCl-Li_2ZrCl_6$   
a  $808^\circ K$
- Curva 2: Sistema  $NaCl-Na_2ZrCl_6$   
a  $919^\circ K$
- Curva 3: Sistema  $KCl-K_2ZrCl_6$   
a  $1072^\circ K$
- Curva 4: (estimado) sistema  
 $RbCl-Rb_2ZrCl_6$   
a  $1085^\circ K$
- Curva 5: (estimado) sistema  
 $CsCl-Cs_2ZrCl_6$   
a  $1090^\circ K$

Figura 34

Estabilidad térmica de compuestos  $A_2MCl_6$   
(Flengas y Pint, 1969)

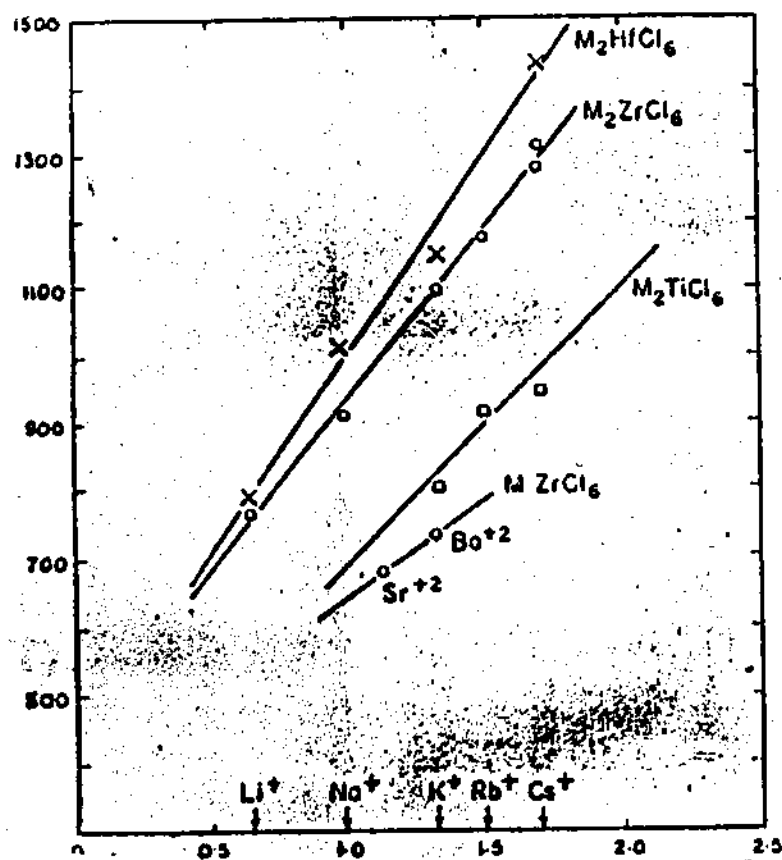


Figura 35  
Estabilidad térmica de compuestos  $A_2ZrCl_6$   
(Dutrizac y Flengas, 1967 a)

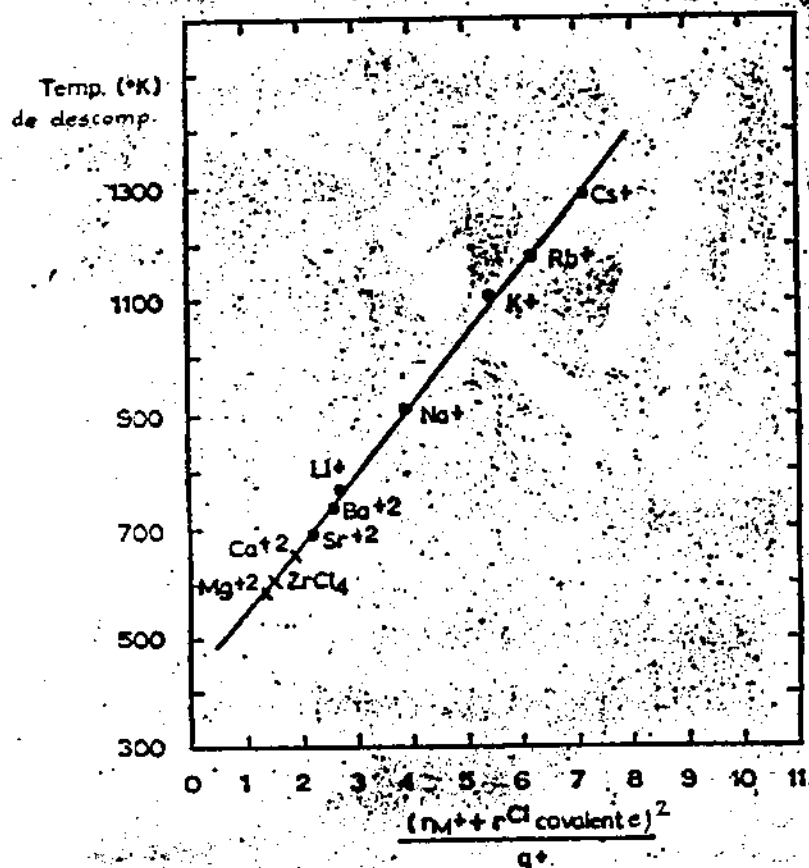


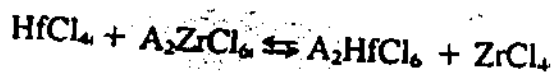
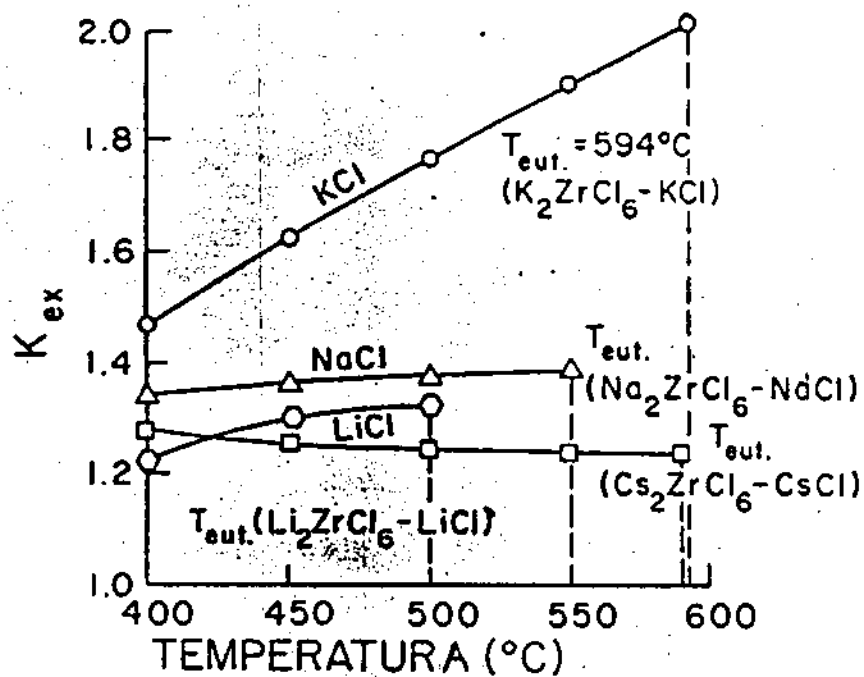
Figura 36

Constante de equilibrio de la reacción de intercambio

(Kipouros y Flengas, 1983)

(Un esquema similar para soluciones líquidas de  $A_2MCl_6$ )

fue presentado por Pickles y Flengas, 1981)



$A = Li^+, Na^+, K^+, \text{ o } Cs^+$

Tabla 9

Valores termodinámicos de la descomposición de compuestos  $A_2MCl_6$   
(Kipouros y Flengas, 1983)

| Compuesto    | Intervalo<br>de $T_{\text{emp.}}$<br>° (K) | $\Delta H_R^0(\text{dec.})$<br>(cal/mol) | $\Delta S_R^0(\text{dec.})$<br>(eu) |
|--------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| $Li_2ZrCl_6$ | 633-769                                    | 7 888                                    | 9.97                                |
| $Na_2ZrCl_6$ | 672-821                                    | 7 807                                    | 4.16                                |
| $K_2ZrCl_6$  | 694-867                                    | 4 570                                    | -1.08                               |
| $Cs_2ZrCl_6$ | 625-862                                    | 2 766                                    | -5.47                               |
| $Li_2HfCl_6$ | 623-773                                    | 7 570                                    | 9.32                                |
| $Na_2HfCl_6$ | 653-813                                    | 7 485                                    | 3.09                                |
| $K_2HfCl_6$  | 700-877                                    | 2 678                                    | -4.66                               |
| $Cs_2HfCl_6$ | 645-864                                    | 3 052                                    | -5.53                               |

Tabla 10

Estabilidad térmica de compuestos de  $A_2MCl_6$   
(Flengas y Dutrizac, 1977)

| Compuesto    | Temperatura de Descomp., °C |
|--------------|-----------------------------|
| $Li_2ZrCl_6$ | 502                         |
| $Li_2HfCl_6$ | 516                         |
| $Na_2ZrCl_6$ | 634                         |
| $Na_2HfCl_6$ | 745                         |
| $K_2ZrCl_6$  | 831                         |
| $K_2HfCl_6$  | 859                         |
| $Rb_2ZrCl_6$ | 901                         |
| $Cs_2ZrCl_6$ | 1040                        |
| $Cs_2HfCl_6$ | 953                         |

Sistema NaCl-ZrCl<sub>4</sub>

| mol %<br>ZrCl <sub>4</sub> | Intervalo<br>de temp.<br>(K) | Presión de vapor<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log P (mm) | Actividad<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log a <sub>s</sub> | Energía libre<br>parcial molar<br>calculada F <sub>s</sub> |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 62.4                       | 587 - 654                    | -4160/T + 9.46                                         | 1240/T - 2.31                                           | 5660 - 10.6T                                               |
| 58.1                       | 611 - 660                    | -4000/T + 9.09                                         | 1400/T - 2.67                                           | 6400 - 12.2T                                               |
| 53.3                       | 636 - 664                    | -3750/T + 8.62                                         | 1650/T - 3.14                                           | 7550 - 14.4T                                               |
| 46.3                       | 690                          | 3.13                                                   | -0.81                                                   | -2560                                                      |
| 32.3                       | 934                          | 3.26                                                   | -2.72                                                   | -11,600                                                    |
| 27.5                       | 872                          | 1.87                                                   | -3.70                                                   | -14,800                                                    |

Sistema KCl-ZrCl<sub>4</sub>

| mol %<br>ZrCl <sub>4</sub> | Intervalo<br>de temp.<br>(K) | Presión de vapor<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log P (mm) | Actividad<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log a <sub>s</sub> | Energía libre<br>parcial molar<br>calculada F <sub>s</sub> |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 70.00                      | 640 - 665                    | -3430/T + 8.67                                         | 1980/T - 3.09                                           | 9040 - 14.1T                                               |
| 67.15                      | 579 - 685                    | -3610/T + 8.67                                         | 1790/T - 3.09                                           | 8210 - 14.2T                                               |
| 66.20                      | 541 - 720                    | -3910/T + 9.01                                         | 1490/T - 2.75                                           | 6810 - 12.6T                                               |
| 65.20                      | 578 - 625                    | -4130/T + 9.24                                         | 1270/T - 2.52                                           | 5320 - 11.5T                                               |

Sistema NaCl-KCl(1:1 molar) - ZrCl<sub>4</sub>

| mol %<br>ZrCl <sub>4</sub> | Intervalo<br>de temp.<br>(K) | Presión de vapor<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log P (mm) | Actividad<br>de ZrCl <sub>4</sub><br>log a <sub>s</sub> | Energía libre<br>parcial molar<br>calculada F <sub>s</sub> |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 65.44                      | 558 - 653                    | -4120/T + 9.46                                         | 1280/T - 2.30                                           | 5860 - 10.5T                                               |
| 60.90                      | 549 - 694                    | -4180/T + 9.31                                         | 1220/T - 2.46                                           | 5580 - 11.3T                                               |
| 56.45                      | 616 - 709                    | -4150/T + 9.14                                         | 1250/T - 2.62                                           | 5720 - 12.0T                                               |
| 51.70                      | 672 - 741                    | -3880/T + 8.63                                         | 1520/T - 3.11                                           | 6960 - 14.2T                                               |

Tabla 11

Presión de vapor y propiedades termodinámicas de sistemas con ZrCl<sub>4</sub> y cloruros alcalinos (Howell y col., 1957) (Ver figs. 23 y 24)

Tabla 12

Presión de vapor sobre sistemas  $\text{NaCl-Na}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $\text{KCl-K}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{NaCl-KCl-ZrCl}_4$  (Lister y Flengas, 1965) (Ver Figs. 32 y 33)  
Se han eliminado de estas tablas, columnas conteniendo datos termodinámicos calculados por un método considerado erróneo posteriormente por los mismos autores (Flengas y col., 1968)

| Conc. Inicial<br>Mol. %<br>$\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ | $\text{Log}_{10} P \text{ (mm)}$<br>$= (A/T) + B$ |        | Intervalo<br>de<br>Temp.<br>(°C) | $T_{\text{liq}}$<br>(°C) | Conc. Correg.<br>Mol. %<br>$\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$<br>$T_{\text{liq}}$ |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                                       | A                                                 | B      |                                  |                          |                                                                           |
| 100                                                   | -10 394                                           | 14 339 | 548-640                          | *646                     |                                                                           |
| 91.70                                                 | -10 394                                           | 14 339 | 548-634                          | 630                      |                                                                           |
| 87.28                                                 | -10 394                                           | 14 339 | 548-624                          |                          |                                                                           |
|                                                       | -3 992                                            | 7 204  | 624-650                          | 624                      | 84.49                                                                     |
| 78.43                                                 | -10 394                                           | 14 339 | 548-601                          |                          |                                                                           |
|                                                       | -4 187                                            | 7 242  | 601-687                          | 601                      | 77.38                                                                     |
| 70.97                                                 | -10 394                                           | 14 339 | 548-573                          |                          |                                                                           |
|                                                       | -4 960                                            | 7 016  | 573-712                          | 573                      | 70.35                                                                     |
| 62.71                                                 | -10 394                                           | 14 339 | 548-552.5                        |                          |                                                                           |
|                                                       | -5 453                                            | 8 354  | 552.5-723                        | 552.5                    | 62.51                                                                     |
| 57.57                                                 | -5 475                                            | 8 265  | 516-745                          | *516                     | 57.40                                                                     |
| 50.68                                                 | -5 282                                            | 7 980  | 605-702                          | *605                     | 50.64                                                                     |
| 25.43                                                 | -5 400                                            | 7 720  | 716-850                          | *716                     | 25.28                                                                     |
| 24.91                                                 | -5 285                                            | 7 588  | 718-850                          | *718                     | 24.78                                                                     |
| 11.70                                                 | -5 258                                            | 7 158  | 767-960                          | *767                     | 11.59                                                                     |
| 10.50                                                 | -5 417                                            | 7 261  | 770-960                          | *770                     | 10.41                                                                     |

| Conc. Inicial<br>Mol. %<br>$\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ | $\text{Log}_{10} P \text{ (mm)}$<br>$= (A/T) + B$ |        | Intervalo<br>de<br>Temp.<br>(°C) | $T_{\text{liq}}$<br>(°C) | Conc. Correg.<br>Mol. %<br>$\text{K}_2\text{ZrCl}_6$<br>$T_{\text{liq}}$ |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                                                      | A                                                 | B      |                                  |                          |                                                                          |
| 100                                                  | -18 380                                           | 19 826 | 735-801                          |                          |                                                                          |
|                                                      | -4 689                                            | 7 124  | 801-831                          | 801                      | 98.90                                                                    |
| 88.84                                                | -18 380                                           | 19 826 | 735-785                          |                          |                                                                          |
|                                                      | -5 250                                            | 7 455  | 785-875                          | 785                      | 87.63                                                                    |
| 81.03                                                | -18 380                                           | 19 826 | 735-773                          |                          |                                                                          |
|                                                      | -6 234                                            | 8 213  | 773-896                          | 773                      | 81.51                                                                    |
| 58.82                                                | -18 380                                           | 19 826 |                                  |                          |                                                                          |
|                                                      | -7 853                                            | 9 109  | 708.5-900                        | 708.5                    | 58.81                                                                    |
| 51.30                                                | -18 380                                           | 19 826 |                                  |                          |                                                                          |
|                                                      | -7 527                                            | 8 620  | 695.5-1040                       | 695.5                    | 51.29                                                                    |
| 29.47                                                | -7 495                                            | 8 136  | 875-1080                         | 650†                     | 29.46                                                                    |
| 16.47                                                | -7 216                                            | 7 736  | 890-1100                         | 714†                     | 16.77                                                                    |
| 10.90                                                | -7 411                                            | 7 764  | 900-1080                         | 739†                     | 10.85                                                                    |

| $\text{Log}_{10} P \text{ (mm)}$<br>$= (A/T) + B$ |       | Intervalo<br>de<br>Temp.<br>(°C) | Temperatura<br>de Descomposición<br>(°C) | Concent.<br>Correg. mol. % a $T_{\text{descomp.}}$ |       |                   |
|---------------------------------------------------|-------|----------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|-------------------|
| A                                                 | B     |                                  |                                          | NaCl                                               | KCl   | ZrCl <sub>4</sub> |
| -6 897                                            | 8 504 | 700-900                          | 954                                      | 31.91                                              | 45.72 | 22.3              |
| -5 680                                            | 7 018 | 730-1100                         | 1090                                     | 32.73                                              | 51.25 | 16.0              |
| -6 283                                            | 7 625 | 750-1050                         | 1051                                     | 31.53                                              | 48.60 | 16.8              |
| -6 224                                            | 7 575 | 750-1050                         | 1053                                     | 30.22                                              | 41.83 | 18.9              |
| -5 926                                            | 7 547 | 750-1000                         | 997                                      | 45.61                                              | 36.56 | 17.9              |

Tabla 13

Presión de vapor sobre el sistema  $ZrCl_4$ -NaCl-KCl  
(Lister y Flengas, 1965)

Comparación entre sistemas binarios y ternarios con la misma concentración de  $ZrCl_4$

| Composición del<br>ternario (mol %) |       |          | Presión (torr) sobre el líquido a varias temperaturas (°C) |     |     |                |     |     |               |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-------|----------|------------------------------------------------------------|-----|-----|----------------|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                     |       |          | Ternario                                                   |     |     | NaCl- $ZrCl_4$ |     |     | KCl- $ZrCl_4$ |     |     | 700 | 750 | 800 |
|                                     |       |          | 750                                                        | 800 | 850 | 900            | 700 | 750 | 800           | 850 | 900 |     |     |     |
| NaCl                                | KCl   | $ZrCl_4$ |                                                            |     |     |                |     |     |               |     |     |     |     |     |
| 31.80                               | 45.87 | 22.63    | 57                                                         | 119 | 230 | 419            | 620 | vh  | vh            | vh  | vh  | —   | 45  | 120 |
| 32.65                               | 51.11 | 16.24    | 31                                                         | 56  | 99  | 161            | 310 | vh  | vh            | vh  | vh  | 4   | 16  | 35  |
| 34.44                               | 48.48 | 17.08    | 31                                                         | 69  | 108 | 186            | 370 | vh  | vh            | vh  | vh  | 5   | 20  | 41  |
| 39.11                               | 41.70 | 19.19    | 31                                                         | 69  | 108 | 186            | 459 | 822 | vh            | vh  | vh  | —   | 26  | 65  |
| 45.52                               | 36.47 | 18.11    | 56                                                         | 105 | 186 | 316            | 385 | 749 | vh            | vh  | vh  | 5   | 24  | 53  |

vh: presión demasiado alta para ser medida.

Tabla 14 .  
Presión de vapor sobre sistemas  $\text{MCl}_4\text{-CsCl}$   
(Kipouros y Flengas, 1983;  
se corrigen resultados erróneos publicados  
por Asvestas y col., 1977)

| Reacciones de equilibrio                                                      | Interv.<br>temp. (K) | $\ln P_{\text{MCl}_4} (\text{atm}) = A + B/T$ |            |           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|------------|-----------|-----------|
|                                                                               |                      | A                                             | B          | $\bar{r}$ | $\bar{s}$ |
| [1] $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{6(s)} = 2\text{CsCl}_{(s)} + \text{ZrCl}_{4(v)}$ | 625-862              | -2.752                                        | -1 392     | 0.9927    | 0.0217    |
| [2] $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{6(s)} = 2\text{CsCl}_{(l)} + \text{ZrCl}_{4(v)}$ | 862-1083             |                                               | No -linear |           |           |
| [3] $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_{6(l)} = 2\text{CsCl}_{(l)} + \text{ZrCl}_{4(v)}$ | 1083-1200            | 10.726                                        | -13 788    | 0.9996    | 0.0126    |
| [4] $\text{Cs}_2\text{HfCl}_{6(s)} = 2\text{CsCl}_{(s)} + \text{HfCl}_{4(v)}$ | 645-864              | -2.781                                        | -1 536     | 0.9984    | 0.0604    |
| [5] $\text{Cs}_2\text{HfCl}_{6(s)} = 2\text{CsCl}_{(l)} + \text{HfCl}_{4(v)}$ | 864-1100             |                                               | No -linear |           |           |
| [6] $\text{Cs}_2\text{HfCl}_{6(l)} = 2\text{CsCl}_{(l)} + \text{HfCl}_{4(v)}$ | 1100-1177            | 13.974                                        | -17 790    | 0.9840    | 0.0626    |

Tabla 15  
Presión de vapor sobre sistemas  $ACL-A_2MCl_6$   
(Dutrizac y Flengas, 1967 a)

| Composición        | Intervalo<br>de temperatura<br>, °C | $\log_{10} P$ , torr<br>(T°K) | Desviación<br>Standard<br>en $\log P$ |
|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 100% $Li_2HfCl_6$  | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.06                                  |
|                    | 500-514                             | $-4970/T + 9.12$              | 0.04                                  |
| 80% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.06                                  |
| 20% LiCl           | 500-514                             | $-4970/T + 9.12$              | 0.04                                  |
| 60% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.06                                  |
| 40% LiCl           | 500-514                             | $-4970/T + 9.12$              | 0.04                                  |
| 40% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.03                                  |
| 60% LiCl           | 500-510                             |                               |                                       |
|                    | 510-547                             | $-4480/T + 8.38$              | 0.01                                  |
| 30% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.03                                  |
| 70% LiCl           | 500-531                             |                               |                                       |
|                    | 531-560                             | $-3480/T + 7.07$              | 0.02                                  |
| 20% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.03                                  |
| 80% LiCl           | 500-561                             |                               |                                       |
|                    | 561-598                             | $-4440/T + 8.01$              | 0.01                                  |
| 10% $Li_2HfCl_6$   | 350-500                             | $-3810/T + 7.57$              | 0.03                                  |
| 90% LiCl           | 500-581                             |                               |                                       |
|                    | 581-636                             | $-3110/T + 6.34$              | 0.03                                  |
| 100% $Li_2ZrCl_6$  | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.04                                  |
|                    | 496-505                             | $-6760/T + 11.6$              | 0.03                                  |
| 88% $Li_2ZrCl_6$   | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.04                                  |
| 12% LiCl           | 496-505                             | $-6760/T + 11.6$              | 0.03                                  |
| 80.4% $Li_2ZrCl_6$ | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.04                                  |
| 19.6% LiCl         | 496-505                             | $-6760/T + 11.6$              | 0.03                                  |
| 40% $Li_2ZrCl_6$   | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.05                                  |
| 60% LiCl           | 496-510                             |                               |                                       |
|                    | 510-527                             | $-3410/T + 7.11$              | 0.02                                  |
| 33.6% $Li_2ZrCl_6$ | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.05                                  |
| 66.4% LiCl         | 496-526                             |                               |                                       |
|                    | 526-530                             | $-3980/T + 7.82$              | 0.01                                  |
| 30.2% $Li_2ZrCl_6$ | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.05                                  |
| 69.8% LiCl         | 496-539                             |                               |                                       |
|                    | 539-574                             | $-5280/T + 9.20$              | 0.01                                  |
| 19.9% $Li_2ZrCl_6$ | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.05                                  |
| 80.1% LiCl         | 496-567                             |                               |                                       |
|                    | 567-582                             | $-5880/T + 9.82$              | 0.02                                  |
| 10% $Li_2ZrCl_6$   | 350-496                             | $-3970/T + 7.90$              | 0.05                                  |
| 90% LiCl           | 496-585                             |                               |                                       |
|                    | 585-630                             | $-3820/T + 7.18$              | 0.02                                  |
| 100% $Rb_2ZrCl_6$  | 760-812                             | $-11900/T + 13.4$             | 0.03                                  |
|                    | 812-903                             | $-5350/T + 7.4$               | 0.01                                  |
| 100% $BaZrCl_6$    | 330-460                             | $-4780/T + 9.43$              | 0.02                                  |
| 100% $SrZrCl_6$    | 315-412                             | $-4300/T + 9.16$              | 0.02                                  |

Tabla 16  
Presión de vapor sobre compuestos  $K_2MCl_6$

(Kipouros y Flengas, 1978)  
(Ver Fig. 28)

| Reacciones de Equilibrio                                          | $K_2MCl_6$<br>(mol%) | Temperature<br>(K) | $\ln P_{MCl_4} \text{ (atm)} = A + (B/T)$ |         | Error<br>Standard |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------------------|---------|-------------------|
|                                                                   |                      |                    | A                                         | B       |                   |
| 1. $K_2ZrCl_6 = 2KCl + ZrCl_4$<br>(sólido) (sólido) (vapor)       | 100                  | 694-867            | -0.5447                                   | -2.298  | $\pm 0.0252$      |
| 2. $K_2ZrCl_6 = 2KCl + ZrCl_4$<br>(sólido) (en solución) (vapor)  | 100                  | 867-1072           | No. lineal                                |         |                   |
| 3. $K_2ZrCl_6 = 2KCl + ZrCl_4$<br>(líquido) (en solución) (vapor) | 100                  | 1072-1139          | 10.0861                                   | -11.263 | $\pm 0.0468$      |
| 4. $K_2HfCl_6 = 2KCl + HfCl_4$<br>(sólido) (sólido) (vapor)       | 100                  | 700-877            | -2.3446                                   | -1.347  | $\pm 0.0454$      |
| 5. $K_2HfCl_6 = 2KCl + HfCl_4$<br>(sólido) (en solución) (vapor)  | 100                  | 877-1081           | No. lineal                                |         |                   |
| 6. $K_2HfCl_6 = 2KCl + HfCl_4$<br>(líquido) (en solución) (vapor) | 100                  | 1081-1145          | 13.2736                                   | -15.073 | $\pm 0.0676$      |

Tabla 17

Presión de equilibrio de  $\text{MCl}_4$  sobre los compuestos  $\text{Na}_2\text{MCl}_6$   
(Kipouros y Flengas, 1981) (Ver Fig. 27)

| Reacciones de equilibrio                                                                | mol %<br>$\text{Na}_2\text{MCl}_6$ | Interv.<br>temp. (K) | $\ln P_{\text{MCl}_4}(\text{atm}) = A + B/T$ |        |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------|--------|-----------|
|                                                                                         |                                    |                      | A                                            | B      | err. est. |
| $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6(\text{s}) = 2\text{NaCl}(\text{s}) + \text{ZrCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 672-821              | 2,0259                                       | -3880  | 0,0691    |
| $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6(\text{s}) = 2\text{NaCl}(\text{l}) + \text{ZrCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 821-919              | No lineal                                    |        |           |
| $\text{Na}_2\text{ZrCl}_6(\text{l}) = 2\text{NaCl}(\text{l}) + \text{ZrCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 919-931              | 11,5270                                      | -10538 | 0,0646    |
| $\text{Na}_2\text{HfCl}_6(\text{s}) = 2\text{NaCl}(\text{s}) + \text{HfCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 653-813              | 1,5305                                       | -3749  | 0,0842    |
| $\text{Na}_2\text{HfCl}_6(\text{s}) = 2\text{NaCl}(\text{l}) + \text{HfCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 813-933              | No lineal                                    |        |           |
| $\text{Na}_2\text{HfCl}_6(\text{l}) = 2\text{NaCl}(\text{l}) + \text{HfCl}_4(\text{g})$ | 100                                | 933-                 | Altas presiones                              |        |           |

## SISTEMAS CON CLORUROS NO ALCALINOS

### Sistemas binarios

En la Tabla 18 se observan características de varios sistemas estudiados y se dan las citas bibliográficas correspondientes.

Los primeros diagramas publicados de los sistemas con  $\text{AlCl}_3$  conteniendo una región líquida bifásica, fueron considerados erróneos en trabajos posteriores (Ver Tabla 18). Shor y col., (1966), encontraron un importante efecto de superenfriamiento, que pudo ser el causante del error mencionado (Fig. 37).

El diagrama de estos autores, junto con medidas de difracción de rayos X, sugiere la presencia de una solución sólida con más de aprox. 95 mol% de  $\text{AlCl}_3$  (90 mol% de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ). Las actividades de  $\text{ZrCl}_4$  calculadas a partir del diagrama de fases en la región de menos de 62 mol % de  $\text{AlCl}_3$  (45 mol % de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ), se interpreta en términos de la formación de complejos  $\text{ZrCl}_4 \cdot n\text{AlCl}_3$ , o bien  $\text{ZrCl}_{4-n}(\text{AlCl}_4)_n$ , con  $n = 1, 2, 3, 4$ , (Fig. 38). Al aumentar la concentración de  $\text{AlCl}_3$ , grandes complejos con  $n = 5, 6, 7$ , y 8 hacen disminuir la actividad del  $\text{ZrCl}_4$  casi a cero, y provocan los aumentos observados en el grado de superenfriamiento y la viscosidad del líquido.

Espectros Raman indican la presencia, en fases líquidas y vapor, de complejos  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ , que comienzan a descomponerse a 300 °C (Taylor y Larsen, 1979); el Zr estaría coordinado octaédricamente con dos  $\text{AlCl}_4^-$  bidentados. El sistema  $\text{ZrBr}_4\text{-AlBr}_3$  se comporta de la misma manera; en el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-AlBr}_3$  se produce un rápido y completo intercambio de halógeno, lo que indica uniones Zr-halógeno lábiles.

En oposición a Shor y col., Denisova y Safronov (1968) postulan que el  $\text{AlCl}_3$  en soluciones diluídas, debido a la alta temperatura, se encuentra como especies monómeras, y calculan sobre esa base, a partir de datos crioscópicos, valores de los calores de fusión del  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  concordantes con los obtenidos por otros métodos. En el mismo trabajo se muestra la región líquido-gas del sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$  (Fig. 39); la volatilidad relativa disminuye en soluciones diluídas debido a la cercanía de la temperatura crítica, efecto también encontrado en el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ . (Fig. 7).

Los sistemas con  $\text{FeCl}_3$  son del tipo eutéctico simple (Fig. 40). La presión de vapor calculada según la ley de Raoult coincide aprox. con la experimental del sistema  $\text{HfCl}_4\text{-FeCl}_3$ , pero el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-FeCl}_3$  muestra desviaciones positivas; se observa también, que se forman mezclas azeotrópicas de punto de ebullición mínimo (Fig. 41).

Todos estos resultados, aunque parciales, concuerdan con la dificultad observada en la práctica de eliminar el Fe y el Al del  $\text{ZrCl}_4$  cambiando sólo las condiciones del proceso de sublimación. Métodos más efectivos son: el tratamiento con cloruros alcalinos mencionado anteriormente, y, en cuanto al Fe, la reducción con  $\text{H}_2$  a  $\text{FeCl}_2$ , mucho menos volátil.

Debido a los azeótropos, en la rectificación de mezclas de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$ , la impureza de  $\text{FeCl}_3$  se acumularían en la fracción volátil. Lo mismo ocurriría con la impureza de  $\text{AlCl}_3$  en las mezclas de bajo contenido de  $\text{HfCl}_4$ , ya que el  $\text{AlCl}_3$  es más volátil, pero en las mezclas con alto contenido de  $\text{HfCl}_4$ , se acumularía en el líquido debido al azeótropo de punto de ebullición mínimo del sistema  $\text{HfCl}_4\text{-AlCl}_3$  (Denisova y Baskova, 1973a).

Por conductimetría no acuosa Gutmann y Himml (1956) demostraron la existencia de los compuestos  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$  y  $2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ . El primero fue preparado por Groeneveld (1952), y funde incongruentemente a  $355^\circ\text{C}$  (Chikanova, 1976).

El compuesto  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$  funde a  $365^\circ\text{C}$ ; es muy poco soluble en  $\text{PCl}_5$ , y forma un eutéctico con el  $\text{ZrCl}_4$  que funde a  $175^\circ\text{C}$ , cuya composición coincide con la del compuesto  $2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ , estable hasta temperaturas más bajas (Fig.42). Esta composición también corresponde a la de un azeótropo que hierve a  $414^\circ\text{C}$ ; la volatilidad relativa del compuesto homólogo de Hf, más volátil, es de 1,14-1,15 (Nisel'son y Larinova, 1960).

El empleo del compuesto  $2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$  ya había sido sugerido por van Arkel y de Boer (1924), indicando p.f.:  $164,5^\circ\text{C}$  y p.eb.:  $416^\circ\text{C}$ , y el procedimiento de fabricación de  $\text{ZrCl}_4$  dehafniado por esta vía fue patentado por Fernelius (1954).

Larsen y col. (1952, 1955) describieron los compuestos  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  y  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ , térmicamente inestables; en la fase vapor se encontró  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  (Larsen y col.; Suvorov y Krzhizhanovskaya, 1969).

Gruen y Katz (1949) destilaron mezclas con una composición correspondiente a  $3\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  y  $3\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ; los puntos de ebullición son  $360$  y  $355^\circ\text{C}$  resp., con una volatilidad relativa de 1,14. En otros laboratorios se ha estudiado el dehafniado de Zr (Pascal, 1963; patente de Broadley, 1957) y la separación de los cloruros de Zr, Nb y Ta (Nisel'son, 1958) por destilación de estos complejos.

En el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-HCl}$ , Varga (1936) encontró los compuestos  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , p.f.:  $154,5^\circ\text{C}$ , y  $\text{ZrCl}_4 \cdot 6\text{HCl}$ .

En el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-GeCl}_4$  es del tipo eutéctico degenerado (el eutéctico coincide con el  $\text{GeCl}_4$  puro, que funde a  $-49,5^\circ\text{C}$ ).

Enfriando soluciones con cerca de 20 mol% de  $\text{ZrCl}_4$  en  $\text{SOCl}_2$ , se separan cristales de  $\text{ZrCl}_4\cdot\text{SOCl}_2$ ; éstos pierden todo el  $\text{SOCl}_2$  por calentamiento, sin fundir.

Los sistemas con  $\text{TeCl}_4$  contienen los compuestos  $\text{ZrCl}_4\cdot\text{TeCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4\cdot\text{TeCl}_4$  que funden con descomposición a  $245$  y  $251^\circ\text{C}$ , y  $2\text{ZrCl}_4\cdot\text{TeCl}_4$  y  $2\text{HfCl}_4\cdot\text{TeCl}_4$ , estables en fase sólida hasta  $237$  y  $234^\circ\text{C}$  respectivamente.

El sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-SnCl}_2$  contiene un compuesto de punto de fusión incongruente,  $315^\circ\text{C}$ , probablemente  $2\text{ZrCl}_4\cdot\text{SnCl}_2$ . La discontinuidad de la curva líquida del sistema homólogo con  $\text{HfCl}_4$ , a  $342^\circ\text{C}$ , prácticamente coincide con la composición correspondiente a  $2\text{HfCl}_4\cdot\text{SnCl}_4$  (Fig. 43).

Los sistemas con  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$  (Fig. 43) son del tipo eutéctico simple.

Del estudio de los diagramas de fases de los sistemas con  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{SnCl}_2$ , Nisel'son y col. (1961) concluyen que este último es el agente extractante más promisorio, junto con el eutéctico  $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$  (82% p/p  $\text{SnCl}_2$ , p.f.:  $200^\circ\text{C}$ ), para la separación de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  por destilación extractiva, por la alta solubilidad de los tetracloruros (56 % p/p de  $\text{ZrCl}_4$  en  $\text{SnCl}_2$  a  $317^\circ\text{C}$ ). En su patente del procedimiento, Plucknett (1957) señala, como ventaja adicional del  $\text{SnCl}_2$ , que su carácter reductor mantiene al hierro al estado de  $\text{FeCl}_2$ , no volátil.

Gutman y Himml (1956) realizaron titulaciones conductimétricas y aislaron varios compuestos de soluciones de  $\text{ZrCl}_4$  en  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SeOCl}_2$  y  $\text{NOCl}$ .

Tabla 18  
Sistemas binarios con cloruros no alcalinos

| Referencia                     | Sistema                              | Eutéctico  |                         | Otros características |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------|-------------------------|-----------------------|
|                                |                                      | Temp. (°C) | MCl <sub>4</sub> (mol%) |                       |
| Korshunov y col., 1958         | ZrCl <sub>4</sub> -AlCl <sub>3</sub> | 116        | 17                      | Inmisibl. líquida     |
| Shor y col., 1966              |                                      | 165+ 3     | 14                      | Solub. sólida         |
| Denisova y col., 1966b         |                                      | 176        | 7,5                     |                       |
| Gavrilov y col., 1966          |                                      | 189        | 10,2                    |                       |
| Morozov y col., 1964           | HfCl <sub>4</sub> -AlCl <sub>3</sub> | 122        | 2,0                     | Inmiscib. líquida     |
| Gavrilov y col., 1966          |                                      | 189        | 6,1                     |                       |
| Denisova y Baskova, 1973b      |                                      | 183        | 6                       |                       |
| Morozov y Simonich, 1961       | ZrCl <sub>4</sub> -FeCl <sub>3</sub> | 300        | 15                      |                       |
| Denisova y Baskova, 1973a      |                                      | 300+ 2     | 6                       |                       |
| Denisova y Baskova, 1973a      | HfCl <sub>4</sub> -FeCl <sub>3</sub> | 300+ 2     | 38                      |                       |
| Varios                         | ZrCl <sub>4</sub> -PCl <sub>5</sub>  | 175        | 66                      | Tres compuestos.      |
| Varios                         | ZrCl <sub>4</sub> -POCl <sub>3</sub> |            |                         | Dos compuestos.       |
| Varga, 1936                    | ZrCl <sub>4</sub> -HCl               | 144        | 37                      | Dos compuestos.       |
|                                |                                      | -126       | 7                       |                       |
| Kurdyumov y col., 1972         | ZrCl <sub>4</sub> -GeCl <sub>4</sub> |            |                         | Tipo eut. degen.      |
| Voitovich y col., 1965         | ZrCl <sub>4</sub> -SOCl <sub>2</sub> |            |                         | Un compuesto.         |
| Konov y col., 1976             | ZrCl <sub>4</sub> -TeCl <sub>4</sub> | 206        | 13                      | Dos compuestos.       |
| Konov y col., 1976             | HfCl <sub>4</sub> -TeCl <sub>4</sub> | 208        | 11                      | Dos compuestos.       |
| Nisel'son y col., 1961         | ZrCl <sub>4</sub> -SnCl <sub>2</sub> | 212        | 13                      | Un compuesto.         |
| Nisel'son y col., 1961         | HfCl <sub>4</sub> -SnCl <sub>2</sub> | 206        | 19                      | Un compuesto.         |
| Morozov y Korshunov, 1956      | ZrCl <sub>4</sub> -NbCl <sub>5</sub> | 186        | 34                      |                       |
| Korshunov, Sil'vestrova, 1956, | ZrCl <sub>4</sub> -MgCl <sub>2</sub> | 426        | 96,4                    |                       |
| Nisel'son y col., 1961         | ZrCl <sub>4</sub> -ZnCl <sub>2</sub> | 308,5      | 6,1                     |                       |
| Nisel'son y col., 1961         | HfCl <sub>4</sub> -ZnCl <sub>2</sub> | 306        | 6,5                     |                       |
| Nisel'son y col., 1961         | ZrCl <sub>4</sub> -BiCl <sub>3</sub> | 210        | 14                      |                       |
| Nisel'son y col., 1961         | HfCl <sub>4</sub> -BiCl <sub>3</sub> | 217        | 17                      |                       |

Figura 37  
Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$  (Shor y col., 1966)

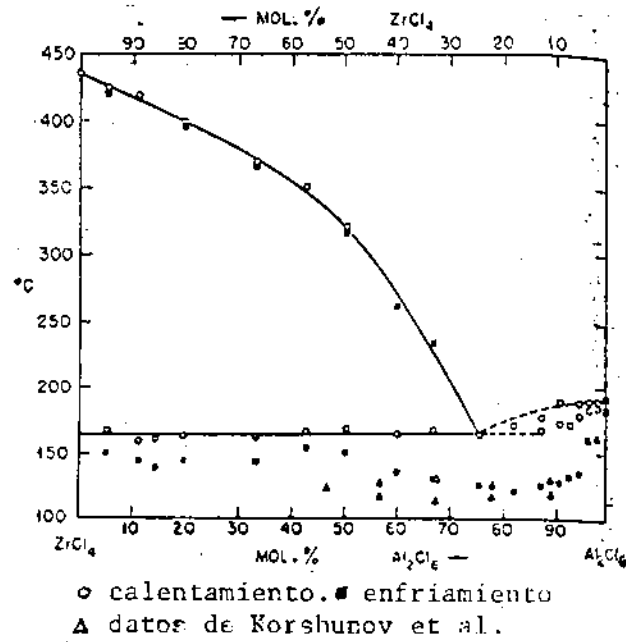
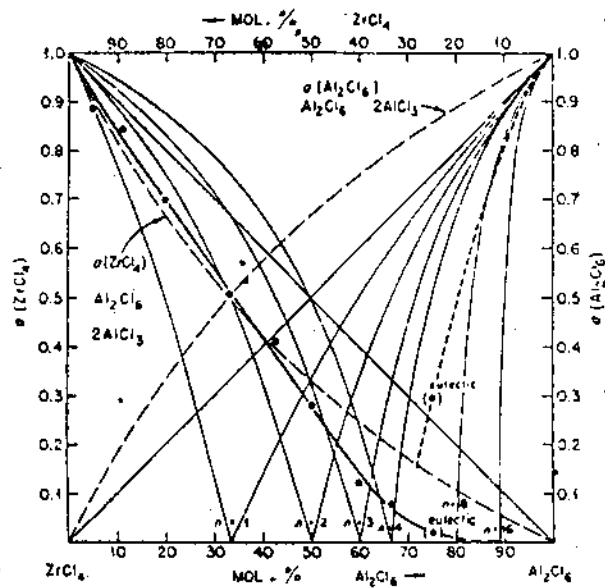


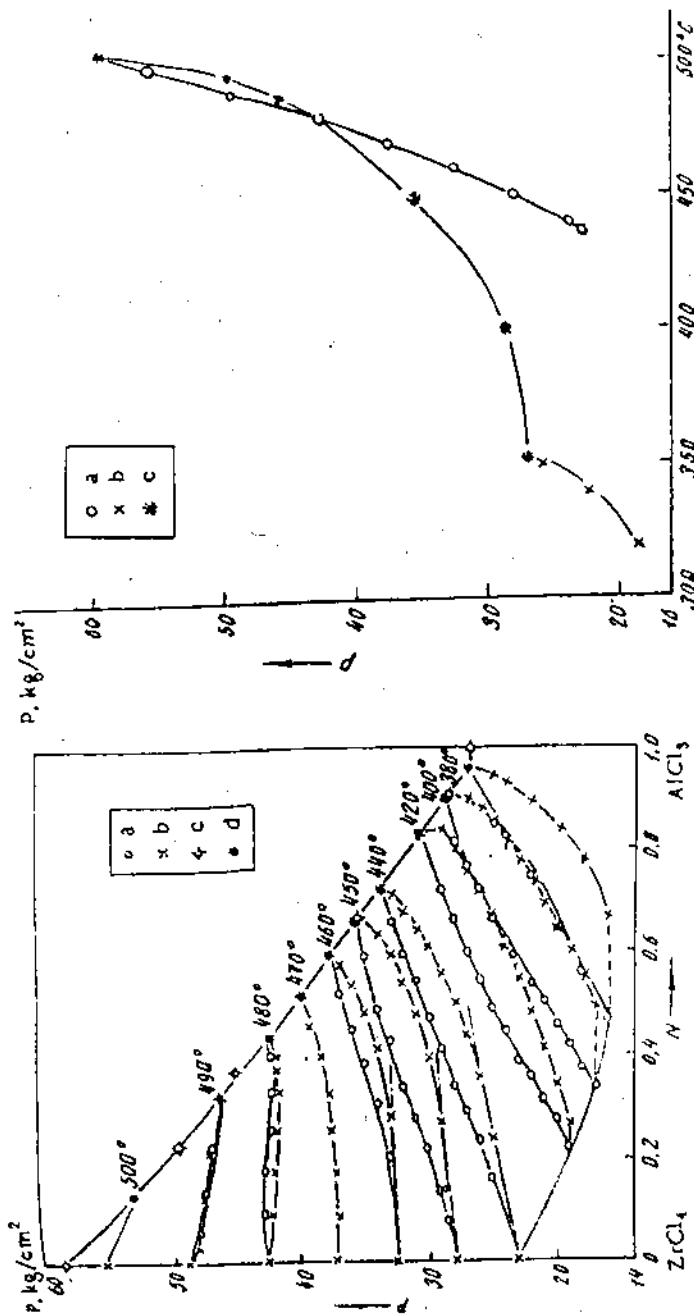
Figura 38  
Actividades en el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$   
(Shor y col., 1966)



Actividades experimentales y calculadas para varios modelos:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  como  $2\text{AlCl}_3$  o como  $\text{ZrCl}_4(\text{AlCl}_3)_n$ , con  $n=1, 2, 3$ ...

Figura 39

Equilibrio líquido-vapor en el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$   
(Denisova y Safronov, 1968)



a) presión de vapor del  $\text{ZrCl}_4$ . b) presión de vapor del  $\text{AlCl}_3$ . c) puntos críticos de la mezcla.

a) curva de vaporización. b) curva de condensación. c) puntos críticos experimentales. d) puntos críticos interpolados.

Figura 40

Sistemas con  $\text{FeCl}_3$  (Denisova y Boskova, 1973a)

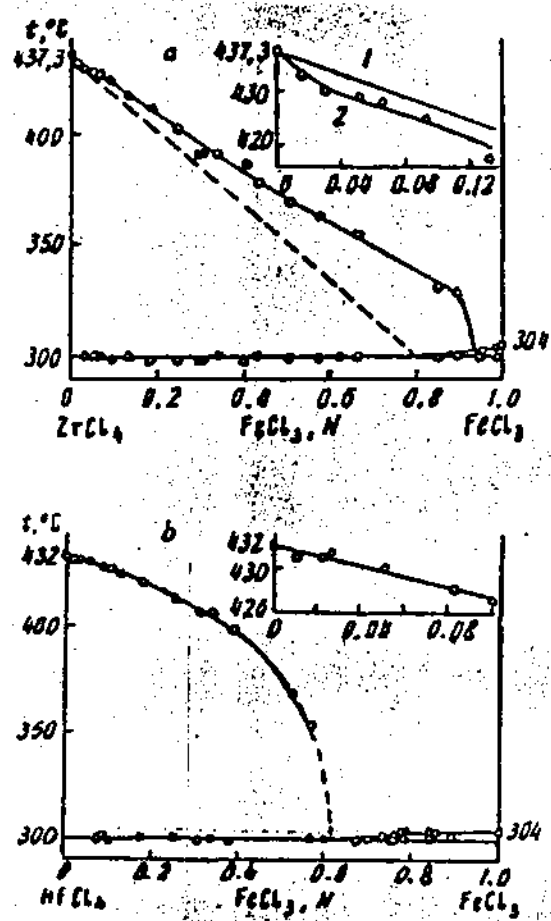
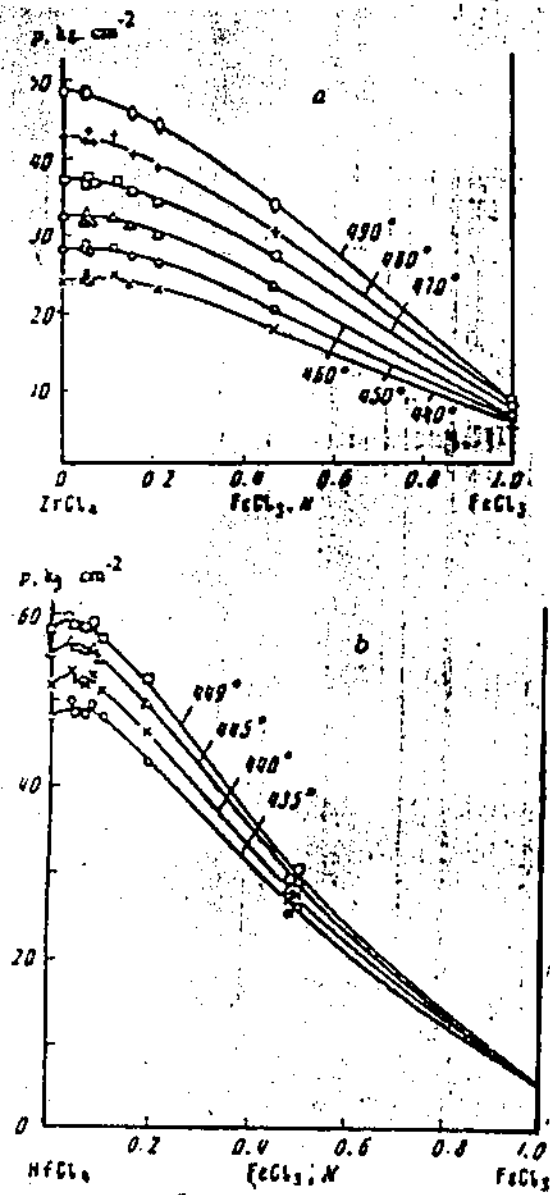


Figura 41

Presión de vapor de sistemas con  $\text{FeCl}_3$  (Denisova y Baskova, 1973a)



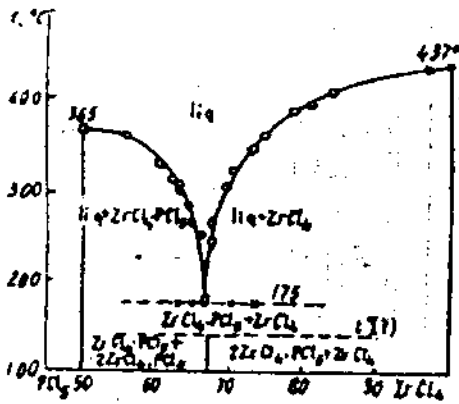
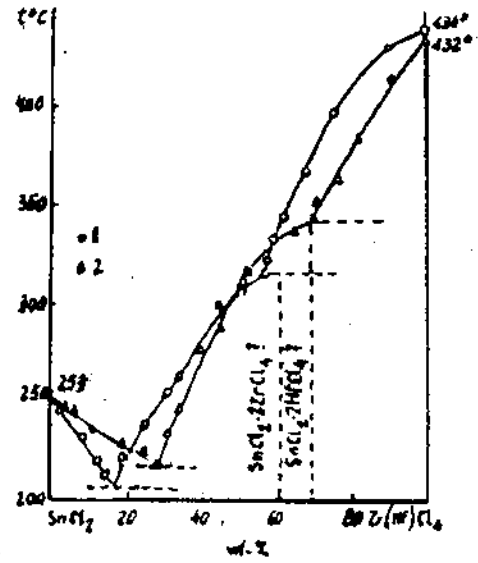
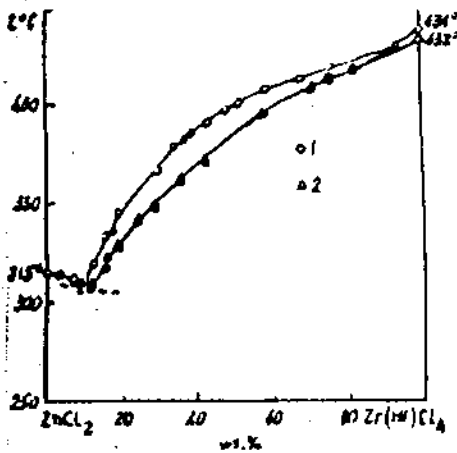


Figura 42

Sistema  $ZrCl_4-PCl_5$   
(Nisel'son y Larinova, 1960)



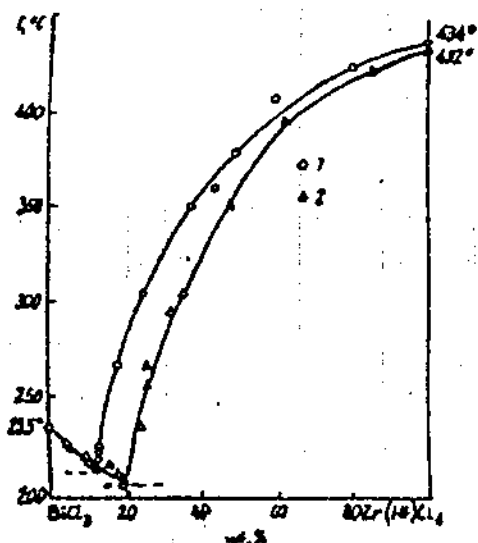
1:  $SnCl_2-ZrCl_4$   
2:  $SnCl_2-HfCl_4$



1:  $ZnCl_2-ZrCl_4$   
2:  $ZnCl_2-HfCl_4$

Figura 43

Sistemas con  $SnCl_2$ ,  $ZnCl_2$  y  $BiCl_3$   
(Nisel'son y col., 1961)

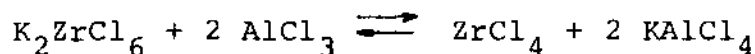


1:  $BiCl_3-ZrCl_4$   
2:  $BiCl_3-HfCl_4$

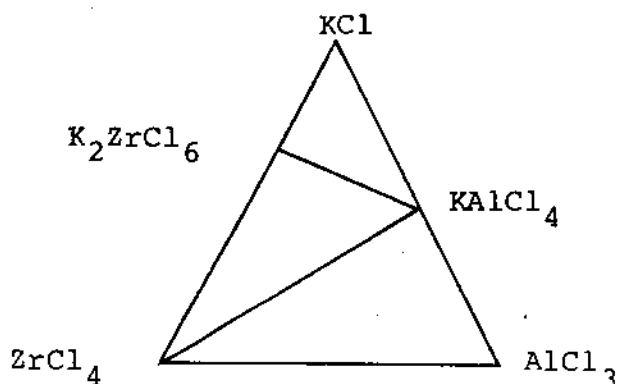
### Sistemas ternarios

Han sido descriptos varios sistemas ternarios con la característica común de contener  $\text{ZrCl}_4$  o  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{NaCl}$  o  $\text{KCl}$ , y otro cloruro que forma un complejo con el alcalino.

En el sistema  $\text{ZrCl}_4$ - $\text{KCl}$ - $\text{AlCl}_3$  (Morozov y Tsegledi, 1961) aparecen los compuestos  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{KAlCl}_4$ ; el equilibrio



está totalmente desplazado hacia la derecha; como consecuencia de esto el diagrama de fases aparece dividido en tres regiones triangulares:



En cada región se encuentra un eutéctico ternario.

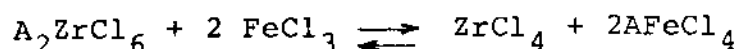
Como consecuencia de la reacción mencionada más arriba, la fase vapor en equilibrio no contiene  $\text{AlCl}_3$  excepto en la región inferior del diagrama, donde la relación  $\text{KCl}:\text{AlCl}_3$  es inferior a la unidad.

Estos autores indican la presencia de una región con dos fases líquidas, correspondiente a la informada por Korshunov y

col. (1958) para el binario  $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3$ , que no fuera confirmada en trabajos posteriores.

En el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-AlCl}_3$  sólo se ha mencionado la existencia de un eutéctico y dos peritéticos en la región  $\text{ZrCl}_4\text{-NaAlCl}_4\text{-AlCl}_3$  (Korshunov y col., 1958).

Las características del sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-AlCl}_3$  son enteramente similares a las encontradas en los sistemas  $\text{HfCl}_4\text{-NaCl-AlCl}_3$  y  $\text{HfCl}_4\text{-KCl-AlCl}_3$  (Morozov y col., 1964),  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-FeCl}_3$  (Morozov y Simonich, 1961) y  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-FeCl}_3$  (Morozov y Tsegledi, 1961) (Figs. 44, 45 y 46). El equilibrio



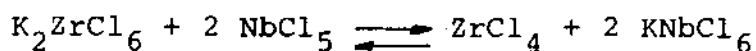
no está desplazado hacia la derecha tan netamente como el correspondiente al  $\text{AlCl}_3$ , por lo que la fase vapor contiene algo de  $\text{FeCl}_3$  también en la región  $\text{ZrCl}_4\text{-A}_2\text{ZrCl}_6\text{-AFeCl}_4$ ; este hecho limita la aplicabilidad de estos medios en la purificación de  $\text{ZrCl}_4$ .

Los diagramas de fases de los ternarios con  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{FeCl}_3$  tratados más arriba, fueron elaborados con un número escaso de datos y contienen algunas contradicciones no aclaradas por los autores, por lo que deben ser tomadas con precaución.

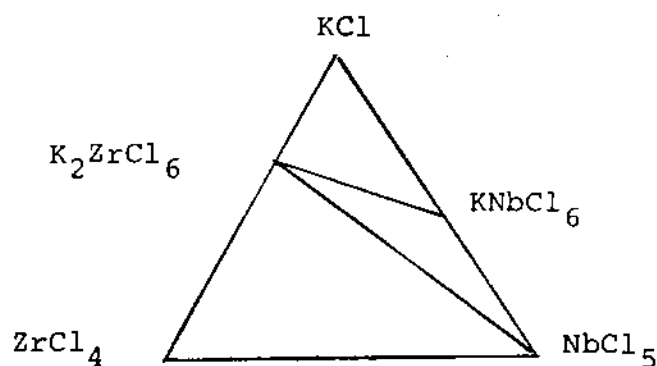
Respecto de los pseudobinarios del tipo  $\text{MCl}_4\text{-ARCl}_4$ , con  $\text{R=Al, Fe}$ , los trabajos anteriores sugieren que son del tipo eutéctico simple. Estos sistemas se han propuesto para la separación de  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  por destilación extractiva; la patente de Ugué Aciers (1975) muestra algunas condiciones posibles de operación (Tabla 19).

Ruzinova y col. (1973), y otros autores, también han estudiado la absorción de cloruros volátiles en cloruros alcalinos.

El sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-NbCl}_5$  (Morozov y col., 1963 ; Fig. 47) contiene además de los componentes, los compuestos  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{KNbCl}_6$ ; en este caso, el equilibrio



está desplazado hacia la izquierda y el diagrama de fases queda dividido de la siguiente manera

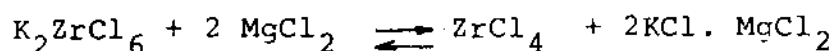


Una característica de este sistema es la presencia de una zona de insolubilidad líquida adyacente al segmento  $\text{NbCl}_5\text{-KNbCl}_6$ .

El sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-TiCl}_3$  es similar al anterior, dado que el compuesto  $\text{K}_3\text{TiCl}_6$  también es menos estable que el  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  (Ryabov y col., 1974b).

Los sistemas  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-NbCl}_5$  (Morozov y Korshunov, 1956) y  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-TiCl}_3$  (Ryabov y col., 1976; Fig. 48), difieren de sus homólogos con KCl en que los compuestos  $\text{NaNbCl}_6$  y  $\text{Na}_3\text{TiCl}_6$  funden con descomposición, proyectando hacia el diagrama de fases un punto peritético ternario.

En el sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-MgCl}_2$  (Tverskov y Morozov, 1964; Fig. 49) se encuentra el compuesto  $\text{KCl.MgCl}_2$ , menos estable que el  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$ , por lo que el diagrama de fases se divide en regiones similares a las del sistema con  $\text{NbCl}_5$ . Pero debido a la baja volatilidad del  $\text{MgCl}_2$ , el equilibrio



puede desplazarse hacia la derecha separando el vapor de  $\text{ZrCl}_4$ .

Spink y Jonasson (1981) indican que el agregado de  $\text{MgCl}_2$  podría facilitar la separación total del  $\text{ZrCl}_4$  de su mezcla con  $\text{NaCl} + \text{KCl}$ , lo cual es necesario en el calderín de una operación de destilación extractiva.

Figura 44  
Sistema  $\text{FeCl}_3\text{-KCl-ZrCl}_4$  (Morozov y Simonich, 1961)

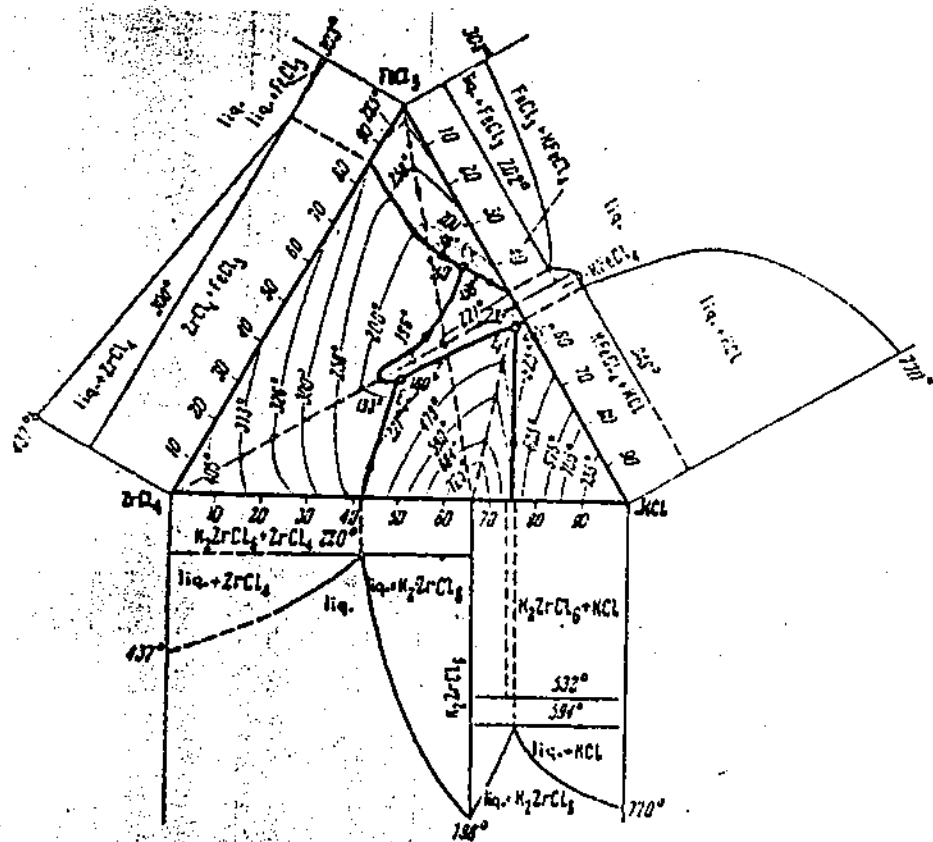


Figura 45

Sistema  $\text{HfCl}_4$ - $\text{NaCl}$ - $\text{AlCl}_3$  (Morozov y col., 1964)

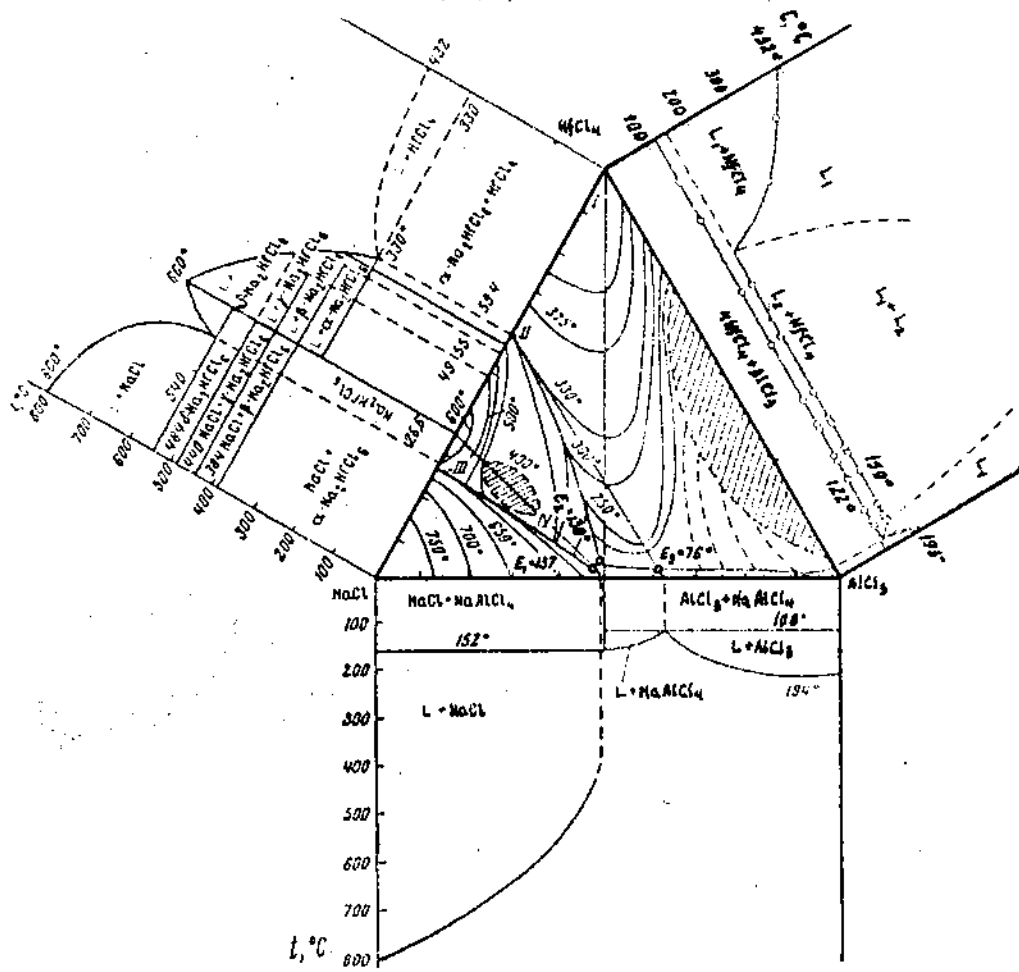


Figura 46  
Sistema  $\text{HfCl}_4\text{-KCl-AlCl}_3$  (Morozov y col., 1964)

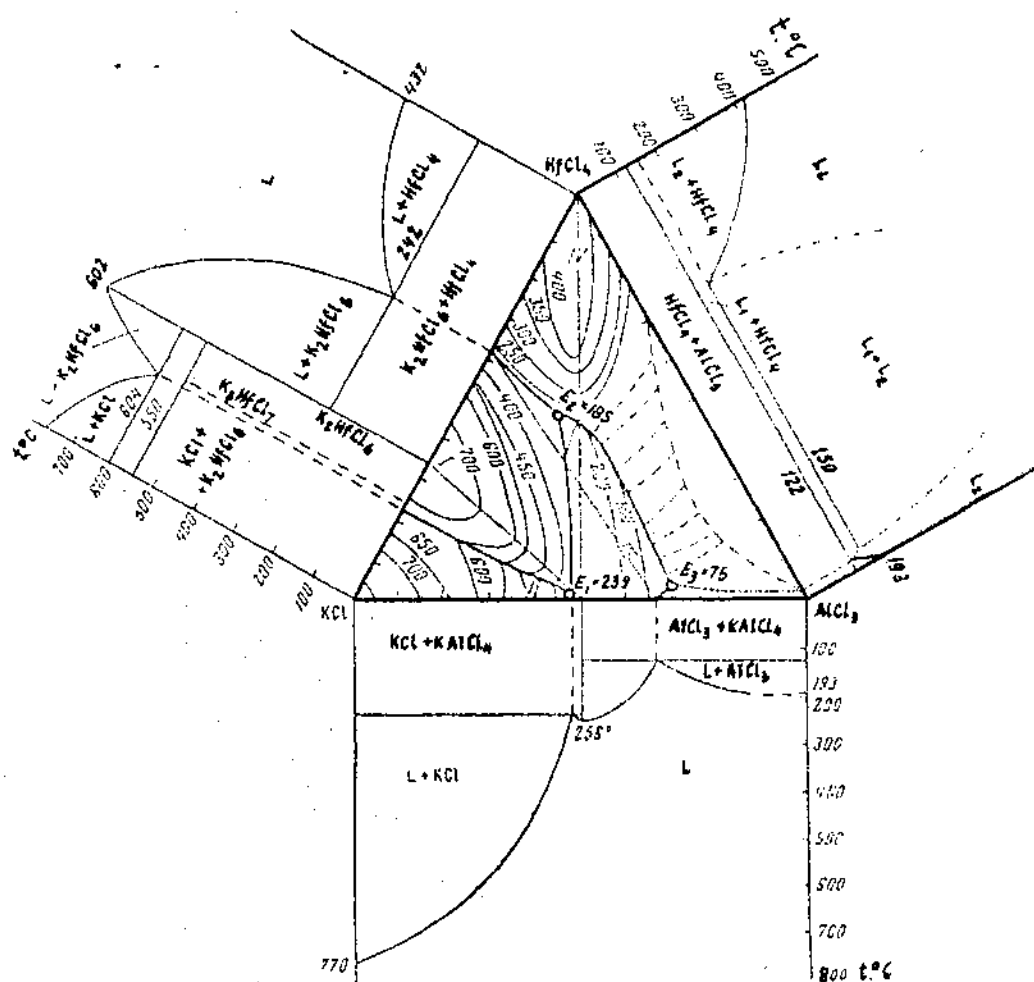


Tabla 19  
Solubilidad de  $\text{ZrCl}_4$  en  $\text{AlCl}_3$  (Ugine Aciers, 1975)

| Solvente          | Temperatura y presión<br>en la columna de destilación |      | Solubilidad de $(\text{Zr,Hf})\text{Cl}_4$<br>en 100 g de solvente |
|-------------------|-------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------|
|                   | °C                                                    | Torr |                                                                    |
| $\text{KAlCl}_4$  | 345                                                   | 750  | 42,3                                                               |
|                   | 345                                                   | 920  | 46,8                                                               |
| $\text{NaAlCl}_4$ | 345                                                   | 750  | 31,0                                                               |
|                   | 345                                                   | 920  | 35,1                                                               |
| $\text{KFeCl}_4$  | 350                                                   | 750  | 112,5                                                              |
| $\text{NaFeCl}_4$ | 350                                                   | 750  | 91,5                                                               |

Figura 47

Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-NbCl}_5$  (Morozov y col., 1963)

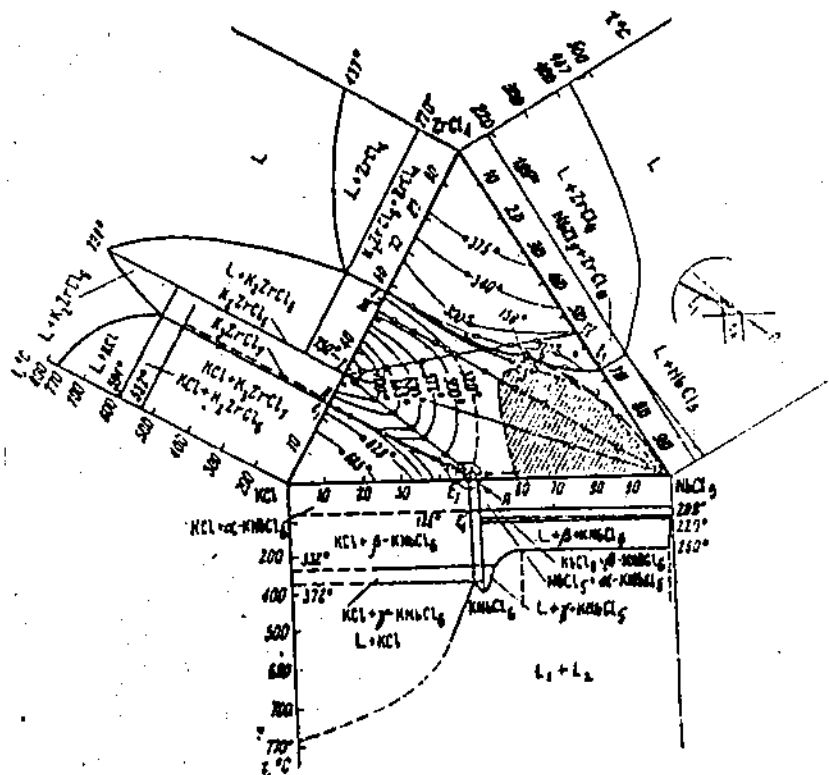


Figura 48  
Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl-TiCl}_3$  (Ryobov y col., 1976)

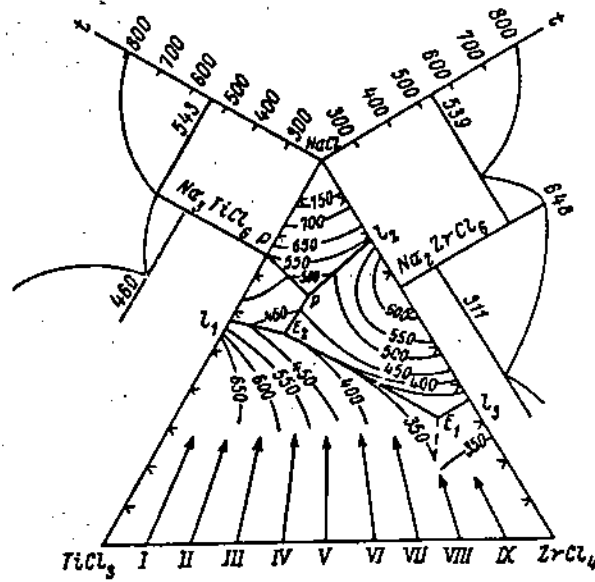
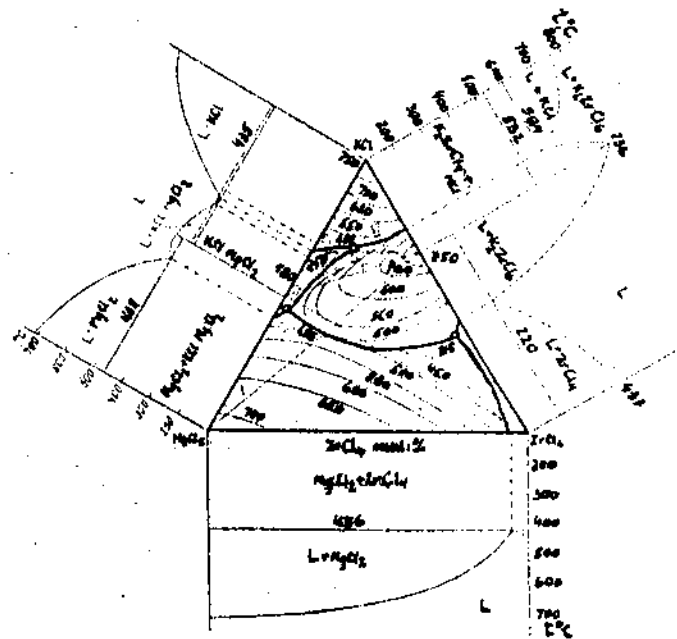


Figura 49  
Sistema  $\text{ZrCl}_4\text{-KCl-MgCl}_2$  (Tverskov y Morozov, 1964)



### BIBLIOGRAFIA

1. Aleksandrovskii, S.V. y col., 1976, Chem. Abstr. 86:79.680.
2. Alekseeva, L.V., y col., Zh Fiz. Khim. 1973, 47 (5), 1338.
3. Arkel, A.E. van, y J.H. de Boer, 1924, Chem. Abstr. 19:1070.
4. Asvestas, D.A., y col., Can.J. Chem. 1977, 55, 1154.
5. Barton, G.B., y col., 1959, citados por Flengas y Pint, 1969.
6. Belozerskiy, N.A., y O.A. Kucherenko, Zh.Prikl.Khim 1940, 13 (11), 1545.
7. Berdonosov, S.S., y col., 1979, Chem. Abstr. 91:166488 y 202454.
8. Beresneva, T.I., y col., 1974 y 1975, Chem. Abstr. 80:140-741 y 82: 179.835.
9. Biltz, W. y A. Sapper, Z. anorg. Chem. 1932, 203, 277.
10. Blumenthal, W.B., Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 528. "Toward a System of Zirconium Chemistry".
11. Brewer, L. y A. Glassner, 1959, citados por Nisel'son y col., 1965.
12. Brewer, L. y col., 1950, y A. Glassner, 1953, citados por Pascal, 1963.
13. Broadley, J.S., 1957, Chem. Abstr. 52: 11374.
14. Bromberg, M.L., patente EE.UU. 2852446, 1958.
15. Chikanova, M.K., 1976, Chem. Abstr. 85: 198989.
16. Clark, R.J. H. y col., Inorg. Chem., 1972, 11 (1), 56.
17. Coughlin, J.P. y E.C. King, J.Am.Chem.Soc., 1950, 72, 2262.
18. Denisova, N.D. y A.P. Baskova, 1972 y 1973, citados por Denisova y col., 1977.
19. Denisova, N.D. y A.P. Baskova, Zh. Neorg. Khim. 1973 (a), 18 (7), 1960.
20. Denisova, N.D. y A.P. Baskova, Zh.Fiz. Khim. 1973 (b), 47 (9), 2450.

21. Denisova, N.D. y O.N. Bystrova, Zh. Fiz. Khim. 1972, 46 (8), 2159  
(Ver también Chem. Abstr. 81:141.131, y 83:137.195 y 153.540).
22. Denisova, N.D. y O.N. Bystrova, Zh. Fiz. Khim. 1973, 47 (5), 1338.
23. Denisova, N.D. y E.K. Safronov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1966,  
168 (4), 814.
24. Denisova, N.D. y E.K. Safronov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1968,  
183 (3), 648 (Ver también Chem. Abstr. 83:66.236).
25. Denisova, N.D. y col., Zh. Neorg. Khim. 1966 (a), 11 (10), 2185.
26. Denisova, N.D. y col., Zh. Neorg. Khim. 1966 (b), 11 (10), 2412.
27. Denisova, N.D. y col., Zh. Fiz. Khim. 1967, 41 (1), 59 (Ver también  
Chem. Abstr. 81:127.518 y 84: 50.494).
28. Denisova, N.D. y col., 1976, Chem. Abstr. 86:22459.
29. Denisova, N.D. y col., Zh. Neorg. Khim. 1977, 22, 863.
30. Dutrizac, J.E. y S.N. Flengas, Advances in Extractive  
Metallurgy Symposium, paper 24, The Institution of Mining and  
Metallurgy, London, 1967 (a).
31. Dutrizac, J.E. y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1967 (b), 45, 2313.
32. Dutrizac, J.E. y S.N. Flengas, patente canadiense 863.258, 1971.
33. Engel, G., 1935, Chem. Abstr. 29:20; ver también Toptygina y  
Barskaya, 1965.
34. Fernelius, W.C., 1954, Chem. Abstr. 49:3490.
35. Fischer, W., y O. Rahlfs, Z. Elektrochem. 1932, 38, 592.
36. Fischer, W., y col., Z. anorg. Chem. 1939, 242, 161.
37. Flengas, S.N. y J.E. Dutrizac, Metall. Trans., 8B, Sept. 1977,  
p. 377.
38. Flengas, S.N., y P. Pint, Can. J. Chem. 1968, 46, 495.
39. Flengas, S.N., y P. Pint, Can. Met. Quart. 1969, 8 (2), 151.
40. Flengas, S.N., y col., Can. J. Chem. 1968, 46, 495.
41. Frevel, L.K., 1942, citado por Pascal, 1963.
42. Friend, J.A.N., y col., J. Chem. Soc. 1930, p. 494.
43. Funaki, K., y K. Uchimura, 1965, Chem. Abstr. 63:3688.
44. Gal'chenko, G.L., y col., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1965, 161 (5),  
1081.

45. Gal'chenko, G.L., y col., Zh. Neorg. Khim. 1968, 13(2), 307.
46. Gavrilov, O.R., y col., Zh. Neorg. Khim. 1966, 11 (10), 2392.
47. Gelbman, P., y A.D. Westland, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, (15), 1598.
48. Girichev, G.V., y col., 1981, Chem. Abstr. 96: 110.572.
49. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
50. Groeneveld, 1952, citado por Pascal, 1963.
51. Gross, P., y C. Hayman, 1964, Chem. Abstr. 60:7517.
52. Gross, P., y col., 1957, Chem. Abstr. 52:11.548.
53. Gruen, D.M., y J.J. Katz, 1949, Chem. Abstr. 44: 9843.
54. Gutmann, V., y R. Himml, 1956, Chem. Abstr. 51:1957.
55. Hansen, H. , 1930, citado por Pascal, 1963.
56. Hönigschmid, O., y col., 1924, citado en el "Gmelins Handbuch", 1958.
57. Horrigan, R.V., J. of Metals, Oct. 1955, p. 1118.
58. Howell, L.J., y col., J. of Metals 1957, 9 (1), 193.
59. Howell, L.J. y H.H. Kellogg, Trans. AIME 1959, 215, 143.
60. Ishizuka, Hiroshi, 1976, Chem. Abstr. 85: 110.600; 1977, 89: 26.896, y 1982, 96: 145.421.
61. Ishizuka, Hiroshi, 1980, Chem. Abstr. 93:170.143, y 1983, 99: 7777.
62. Izmailovich, A.S., y col, 1973, Chem. Abstr. 79:108.298.
63. Jossi, J.A., y col., AIChE J., 1962, 8, 59.
64. Kelley, K.K., 1935, citado en el "Gmelins Handbuch", 1958.
65. Kelley, K.K., 1935 y J.M. Scarborough y W.K. Pluknett, 1950, citados por Pascal, 1963.
66. Kellogg, H.H. y col., U.S. Atomic Energy Comm., Rept. NYO-3108 y NYO-3109, 1955; estos resultados son comentados también por Howell y col., 1957 y Howell y Kellogg, 1959.

67. Kim, J.D. y D.R. Spink, J. Chem. Eng. Data 1974, 19 (1), 36.
68. Kim, J.D. y D.R. Spink, Can. J. Chem. Eng. 1975 (a), 53, 109.
69. Kim, J.D. y D.R. Spink, J. Chem. Eng. Data 1975 (b), 20 (2), 173.
70. Kim, J.D. y D.R. Spink, Can. Met. Quart. 1975 (c), 14 (2), 149.
71. Kimura, M. y col., 1956, Chem. Abstr. 50:10 459.
72. Kipouros, G.J. y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1978, 56, 1549.
73. Kipouros, G.J. y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1981, 59, 990.
74. Kipouros, G.J. y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1983, 61, 2183.  
(Ver también Toptygina y Barskaya, 1965).
75. Klemm, W., 1926, citado en el "Gmelins Handbuch", 1958.
76. Klemm, W., y col., 1928, citado por Landolt y Börnstein, 1971.
77. Konov, A.V., y col., 1976, Chem. Abstr. 85:100 015.
78. Korshunov, B.G., y N.W. Gregory, Inorg. Chem. 1964, 3 (3), 451.
79. Korshunov, B.G., y N.A. Silvestrova, 1956, Cem. Abstr. 52:  
19.376.
80. Korshunov, B.G. y col., 1958, Chem. Abstr. 54: 14.907.
81. Krebs, B., 1969 y 1970, Chem. Abstr. 70:81.828 y 74: 35769.
82. Kucharski, A.S. y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1974, 52 (6), 946.
83. Kurdyumov, G.M., y col., Zh. Neorg. Khim, 1972, 17 (5), 1469.
84. Landolt y Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen", Springer-  
Verlag, Berlin, 1971
85. Larsen, E.M. y col., 1952 y 1955, citados por Pascal, 1963.
86. Lee, B.I. y M.G. Kesler, AIChE J. 1975, 21, 510.
87. Letsou, A. y L.I. Stiel, AIChE J. 1973, 19, 409.
88. Lister, R.L., y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1965, 43, 2947.
89. Lister, M.W. y L.E. Sutton, 1941, citado por Landolt y Börnstein  
1971.
90. Lungu, S.N., 1962, Chem. Abstr. 57:9297.
91. Lyman, T.J., y R.P. Danner, AIChE J. 1976, 22, 759.
92. Majumdar, S. y H.S. Ray, J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972, 4, 565.
93. Majumdar, S. y col., J. Appl. Chem. Biotechnol. 1976, 26, 259.

94. Mathews, J.F., Chem. Rev. 1972, 72(1), 71. "The Critical Constants of Inorganic Substances".
95. Medeleanu, M. y Z. Gropsian, 1979, Chem. Abstr. 91:159.734 y 194 992.
96. Moore, R.V. y S.Y. Tyree, 1954, citados por Pascal, 1963.
97. Morozov, I.S. y B.G. Korshunov, 1956, citados por Flengas y Pint, 1969, y Chem. Abstr. 50: 13587.
98. Morozov, I.S. y A.T. Simonich, Russ. J. Inorg. Chem. 1961, 6 (4), 477.
99. Morozov, I.S. y Sun In'Chzhu, Russ. J. Inorg. Chem. 1959 (a), 4 (3), 307.
100. Morozov, y Sun In'Chzhu, 1959 (b), citados por Lister y Flengas 1964 y 1965, y Kipouros y Flengas, 1981; Chem. Abstr. 54: 15.056.
101. Morozov, I.S. y Tsegledi, Russ. J. Inorg. Chem. 1961, 6 (12), 1397.
102. Morozov, I.S. y col., Zh Neorg. Khim. 1963, 8, 172.
103. Morozov, I.S. y col., Russ. J. Inorg. Chem. 1964, 9 (9), 1184.
104. National Bureau of Standards, 1949, citado por Pascal, 1963.
105. Nisel'son, L.A. , 1958, Chem. Abstr. 54:15.166.
106. Nisel'son, L.A., Zh Neorg. Khim. 1961 , 6, 1242.
107. Nisel'son, L.A., Zh Neorg. Khim. 1962 , 7, 693.
108. Nisel'son, L.A. y L.E. Larinova, Zh. Neorg. Khim. 1960, 5, 172.
109. Nisel'son, L.A. y T.D. Sokolova, Zh. Neorg. Khim. 1962, 7, 2653.
110. Nisel'son, L.A. y col. Zh. Neorg. Khim. 1961, 6, 186.
111. Nisel'son, L.A. y col., Zh Fiz. Khim. 1965, 39(12), 3025.
112. Nisel'son, L.A. y col., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1966, 168(5), 1107 (Ver también Chem. Abstr. 63:17.521).
113. Nisel'son, L.A. y col., Zh. Fiz. Khim. 1967, 41 (7), 1654.
114. Nisel'son, L.A. y col., 1982, Chem. Abstr. 99:179.493.
115. Orr, R.L., J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 1231.
116. Paiko, A.A. y col., J. Phys. Chem. 1958, 62, 319.

117. Pan, W.P., y R.N. Maddox, Chem. Eng., Nov. 2, 1981, p. 79, "Determining properties of saturated liquid and vapors". Las correlaciones presentadas contienen algunos errores tipográficos.
118. Pascal, P., "Nuveau Traité de Chimie Minérale", Mason et Cie., Paris, 1963.
119. Perry, R.H. y C.H. Chilton, ed., Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw-Hill, 1973.
120. Pickles, C.A. y S.N. Flengas, 1981, Chem. Abstr. 95:99.948; citado por Kipouros y Flengas, 1983.
121. Pint, P., y S.N. Flengas, Can. J. Chem. 1971, 49, 2885.
122. Pint, P., y S.N. Flengas, Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C, 1978, 87 (Mar.), 29.
123. Plucknett, W.K., patente EE. UU. 2.816.814, 1957.
124. Rahlfs, O., y W. Fischer, Z. anorg. Chem. 1933, 211, 349.
125. Ray, H.S. y col., Trans. Indian Institute of Metals 1978, 31 (3), 177 y 187,
126. Ross, D.K., 1963, patente EE.UU. 3.114.611.
127. Roy, A.S. y col., Trans. AIME 1958, 212, 817.
128. Ruzinova, E.A., y col., 1973, Chem. Abstr. 81: 127.392; Kozhemaykin, V.A., y col., 1973, Chem. Abstr. 80: 64.323; Ruzinova y col., 1974, Chem. Abstr. 83.33560; M.I. Levin y col., 1979, Chem. Abstr. 91: 110.649; N.I. Pushchink y col., 1977, Chem. Abstr. 90:189.023.
129. Ryabov, E. y col., 1974 a, Chem. Abstr. 82: 158.930.
130. Ryabov, E.N. y col., 1974 b, Chem. Abstr. 81:17.323.
131. Ryabov, E.N., y col., Zh. Prikl. Khim. 1976, 49 (6), 1378.
132. Safronov, E.K., y col., 1968, Chem. Abstr. 70:118.354.
133. Salyulev, A.B. y col., 1979, 1980, 1981; Chem. Abstr. 92: 135.668; 93: 14.061 y 138.198; 94: 90.536; 95: 50.284; 96: 25.328, 58 752 y 110.572; y 97: 45.165 y 45.166.

134. Salyulev, A.B., y col. 1981, Chem. Abstr. 96: 25328 y 58752.
135. Zapper, A., Z. anorg. Chem. 1932, 203, 307.
136. Schaefer, H. y M. Binnewies, 1974, Chem. Abstr. 82: 77.779.
137. Shor, A.J. y col., J. Phys. Chem., 1966, 70 (5), 1151.
138. Siemonsen, H. y U. Siemonsen, 1952, Chem. Abstr. 48:3134.
139. Smirnov, M.V. y col., 1970, Chem. Abstr. 77: 92.969.
140. Spink, D.R., Trans. AIME 1962, 224, 965.
141. Spink, D.R. 1976, patente EE.UU. 3 966 458.
142. Spink, D.R., CIM Bulletin, Nov. 1977, p.145.
143. Spink, D.R., y K.A. Jonasson, Extr. Metall Refract. Met., Proc. Symp. 1981, p.297.
144. Spiridonov, V.P., y col., 1962, Chem. Abstr. 59:8218.
145. Stiel, L.I. y G. Thodos, AIChE, J. 1964, 10, 26.
146. Sung Ying Chu e I.S. Morozov, 1959, Chem. Abstr. 53:15.680.
147. Suvorov, A.V., y E.K. Krzhizhanovskaya 1969, Chem. Abstr. 70: 109.528.
148. Taylor, D. y E.M. Larsen, J. Inorg. Nucl. Chem. 1979, 41, 481.
149. Todd, S.S., J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 2914.
150. Todd, S.S., J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 3035.
151. Toptygina, G.M., e I.B. Barskaya, 1965 y 1967, Chem. Abstr. 63: 17.455 y 66: 71.973.
152. Tsirel'nikov, V.I. y col., Dokl Akad. Nauk.SSSR 1961, 139 (6), 1389.
153. Tsirel'nikov, V.I., y col., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1962, 145, 1081.
154. Tsirel'nikov, V.I. y col., Zh Fiz. Khim 1973, 47 (4) 1046.
155. Tverskov, V.A., e I. S. Morozov, Russ. J. Inorg. Chem. 1964, 9 (9), 1188.
156. Ugine Aciers, 1975, patente alemana 2 453 864.
157. Varga, G., 1936, citado por Pascal, 1963.

158. Venable y Bell, 1916, citados por Pascal, 1963.
159. Voitovich, V.A. y col., 1965, Chem. Abstr. 64: 15430.
160. Walter, L., 1908, citado en el "Gmelins Handbuch", 1958.
161. Yinzhu Song y col., 1983, Chem. Abstr. 99: 77.670.