

CCA-282

546.791.6.161:546.39.161

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

## Über die thermische Zersetzung von $\text{NH}_4\text{UF}_7$

B. Volavšek

Nuklearni inštitut »Jožef Stefan« Ljubljana, Slovenien, Jugoslawien

Eingegangen am 23. November 1962.

Die thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  verbunden mit der Selbstreduktion zu  $\text{UF}_4$  verläuft zwischen 100 und  $450^\circ\text{C}$  in mehreren Stufen, die näher untersucht wurden.

### EINLEITUNG

Bei der Umsetzung von gasförmigen  $\text{UF}_6$  mit festem  $\text{NH}_4\text{F}$  bildet sich das  $\text{NH}_4\text{UF}_7$ , das noch überschüssige  $\text{NH}_4\text{F}$  enthält.<sup>1</sup> Diese Umsetzung könnte man zur Regeneration von Uran aus Gasen, die  $\text{UF}_6$  in geringer Konzentration enthalten, ausnützen, wenn es möglich wäre, das  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  auf einfachem Wege in  $\text{UF}_4$  überzuführen.

$\text{UF}_6$  kann man mit  $\text{NH}_3$  reduzieren<sup>2</sup>, und das sogenannte Ammoniumdiuranat kann man durch Selbstreduktion in  $\text{UO}_2$  überführen<sup>3</sup>, es war also zu erwarten, dass man auch das  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  durch thermische Zersetzung verbunden mit Selbstreduktion in  $\text{UF}_4$  überführen könnte. Das zu untersuchen war der Zweck der Arbeit, über die wir berichten.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Über die Synthese und Analyse von  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  und Präparaten, die noch überschüssiges  $\text{NH}_4\text{F}$  enthalten, haben wir in unserer früheren Arbeit berichtet.<sup>1</sup>

Die Differentialthermoanalyse (DTA) wurde in einer Apparatur der Firma »Gebüder Netzsch« mit Messköpfen nach Linseis<sup>4</sup> unter strömendem Argon ausgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit war  $10^\circ\text{C}/\text{Minute}$ .

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde unter Argon mit Hilfe einer Quarzspiralthermowaage ausgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit war  $5^\circ\text{C}/\text{Minute}$ . Zwischenprodukte der thermischen Zersetzung wurden in der Weise hergestellt, dass das  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  in einem Pt-Schiffchen in einem an ein Hochvakuumsystem angeschlossenen Röhrenofen 2 Stunden im Vakuum ( $10^{-4}$  mmHg) bei  $170^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Das Produkt wurde unter Argon in Ampullen zur Analyse und in Messröhrchen für roentgenographische und magnetische Messungen verteilt und abgeschmolzen.

Debye-Scherer Aufnahmen wurden mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlen in einer Kamera von 180 mm Umfang aufgenommen.

Die magnetische Suszeptibilität der Präparate wurde in einer Apparatur nach Gouy gemessen. Die Apparatur wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  geeicht. Die Gewichtsveränderungen wurden mit einer Mettler-Mikrowaage auf  $\pm 0,002$  mg genau gemessen. Die Feldstärke des Elektromagnets konnte man zwischen 1600 und 7000 Oersted variieren. Der Kryostat ermöglichte Messungen im Intervall zwischen  $186^\circ$  und  $295^\circ\text{K}$ . Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement Fe-Constantan auf  $\pm 0,5^\circ\text{K}$  gemessen. Zur Kontrolle auf etwaige ferromagnetische Verunreinigungen wurde die Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Messungen der Temperaturabhängig-

keit der Suszeptibilität wurden bei 7 Temperaturen im Interval zwischen 186° und 295° K bei 5280 Oersted ausgeführt. Die gepulverten Proben wurden unter Argon in dünnwandige Messröhrchen von 3 mm Durchmesser eingefüllt, evakuiert und abgeschmolzen.

#### ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse sind in der Tabelle I zusammengefasst. Die Abb. 1 und 2 zeigen den Unterschied der Thermodiagramme der Präparate, die praktisch nur  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  und solcher, die noch überschüssiges  $\text{NH}_4\text{F}$  enthalten. Wie aus der Tabelle und den Diagrammen ersichtlich ist, verläuft die thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  in drei Stufen, von denen

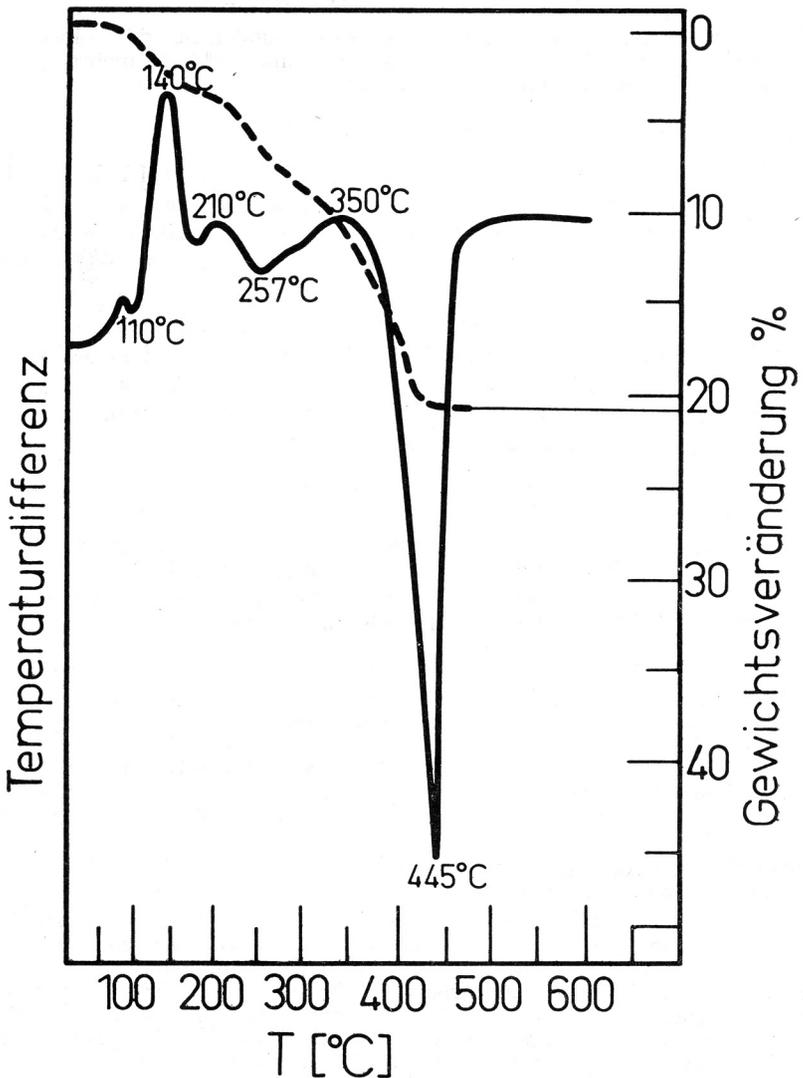


Abb. 1 DTA und TGA Diagramm von  $\text{NH}_4\text{UF}_7 + 0,2 \text{NH}_4\text{F}$

die erste exotherm und die übrigen zwei endotherm verlaufen. Überschüssiges  $\text{NH}_4\text{F}$  beeinflusst stark den ersten endothermen Effekt, dessen Intensität sich stark vergrößert und dessen Maximum, wegen der grösseren Breite des Pik im Thermogramm, zu höheren Temperaturen verschoben wird.

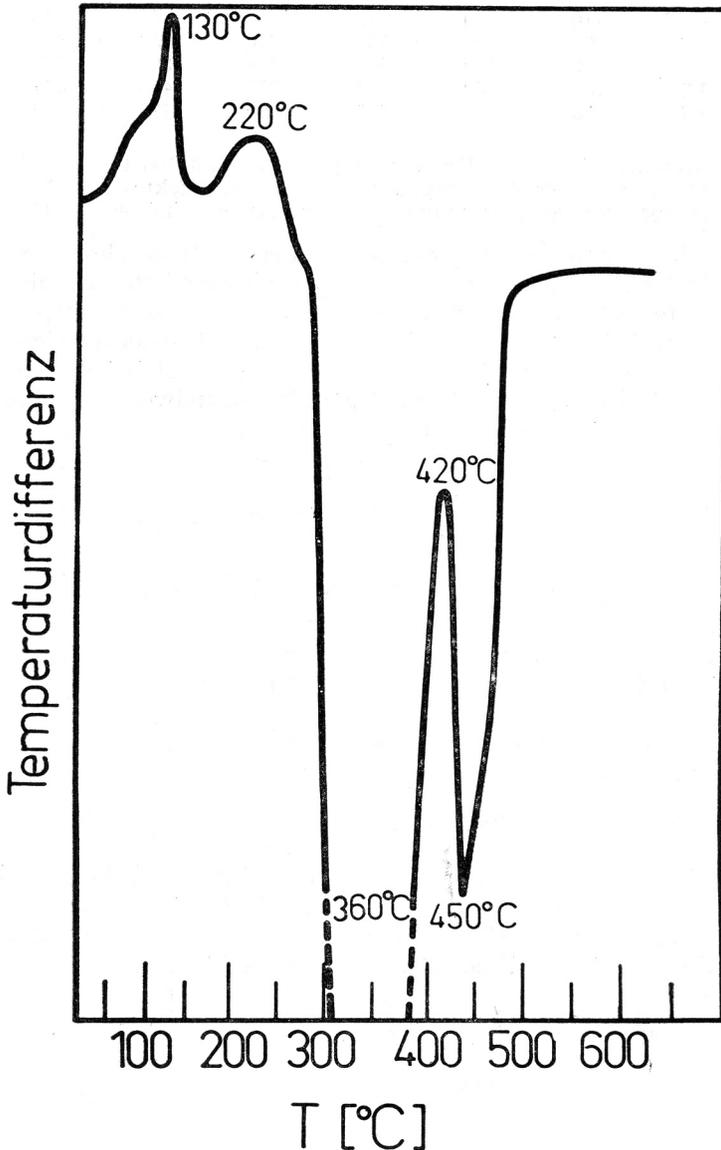


Abb. 2 DTA Diagramm von  $\text{NH}_4\text{UF}_7 + 1,7 \text{NH}_4\text{F}$

schüssigen  $\text{NH}_4\text{F}$  auf die Form der Thermogramme zeigt. Nach Angaben in der Literatur<sup>9</sup> wird auch aus den Ammoniumfluorouranaten des vierwertigen Urans in diesem Temperaturbereich das überschüssige  $\text{NH}_4\text{F}$  entfernt.

Der steile Übergang in die nächste Stufe, wie ihn die thermogravimetrische Analyse zeigt, lässt aber vermuten, dass sich die Sublimation von  $\text{NH}_4\text{F}$  zum Teil mit der weiteren Reduktion des  $\text{UF}_5$  zum  $\text{UF}_4$ , die nach  $450^\circ\text{C}$  beendet ist, überdeckt.

Wir danken Herren Prof. B. Brčić und J. Slivnik, die unsere Arbeit in jeder Hinsicht gefördert haben, und der Kommission für Atomenergie, die die Durchführung unserer Untersuchungen ermöglicht hat. Herren A. Urbanc und J. Šiftar danken wir für die Aufnahme der Roentgendiagramme und für die DTA Messungen.

#### LITERATUR

1. B. Volavšek, *Croat. Chem. Acta* **33** (1961) 181.
2. N. P. Galkin, B. N. Sudarikov, und V. A. Zajcev, *Atomnaja Energija* **8** (1960) 530.
3. J. D. Pedregal und R. R. Solano, *II. UN Conference Geneva* (1958) P 1417.
4. M. Linseis, *Sprechsaal* (1952) 423.
5. W. H. Zachariassen, *Acta Cryst.* **2** (1949) 296.
6. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, 1950, 1. Band.
7. J. Katz und E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill Book Company, 1951, 382.
8. N. Elliott, *Phys. Rev.* **76** (1949) 431.
9. N. P. Galkin, B. N. Sudarikov und V. A. Zajcev, *Atomnaja Energija*, **11** (1961) 554.

#### IZVLEČEK

#### Termični razkroj $\text{NH}_4\text{UF}_7$

B. Volavšek

Termični razkroj  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  je povezan z avtoredukcijo in poteče med  $100$  in  $450^\circ\text{C}$  v treh stopnjah, ki smo jih podrobneje raziskovali. Končni produkt je  $\text{UF}_4$ .

INSTITUT »JOŽEF STEFAN«  
LJUBLJANA

Sprejeto 23. novembra 1962.