

CCA-230

546.791.6.161:546.39.161

Zur Kenntnis des Systems UF_6 — NH_4F

B. Volavšek

Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenien, Jugoslawien

Eingegangen am 1. Dezember 1961.

Die Reaktion zwischen gasförmigen bzw. in Tetrachloräthan gelösten UF_6 und festen NH_4F wurde untersucht. Es bildet sich das komplexe Salz NH_4UF_7 , das auf Grund röntgenographischer Untersuchungen als eine kubische Phase mit der Gitterkonstante von 13,11 Å charakterisiert wurde.

EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit dem Verfahren, in dem UF_6 mit gasförmigen NH_3 reduziert wird, und bei dem sich grössere Mengen von NH_4F bilden, war es interessant zu untersuchen, wie sich UF_6 zu NH_4F verhält. Die Adsorption von UF_6 an Alkalimetallfluoriden ist in der Literatur beschrieben¹⁻⁷ und findet in der Technologie des Urans praktische Verwendung⁸. Über das System UF_6 - NH_4F waren zur Zeit, als wir unsere Untersuchungen begannen, keinerlei Angaben.

Das Ziel unserer Untersuchungen war zu erfahren, ob die Adsorption von UF_6 an NH_4F aus der Gasphase und eventuell organischen Lösungsmitteln möglich ist, worüber wir zum Teil auf dem I. Kongress für reine und angewandte Chemie in Jugoslawien im Juni 1960. berichtet haben. Inzwischen berichten Nikolaew und Suhawerhow über die Verbindung NH_4UF_7 , die sich aus NH_4F und UF_6 in der Lösung von ClF_3 bildet.⁹ Wir aber untersuchten die Natur der Produkte, die sich bei der Reaktion zwischen UF_6 und NH_4F in System bilden, in denen UF_6 nicht in Form von $(UF_{6+n})^{-n}$ Ionen gelöst ist, wie das in der Lösung in ClF_3 der Fall ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

NH_4F synthetisierten wir aus wasserfreien HF und NH_3 in der Gasphase in einem Polythenreaktor. Das Produkt wurde im Vakuumexikkator über CaO evakuiert und anschliessend analysiert: $NH_4 = 48,6 \pm 0,1\%$; $F = 51,2 \pm 0,2\%$; berechnet: $NH_4 = 48,65\%$; $F = 51,35\%$.

UF_6 wurde aus U_3O_8 durch Fluorieren mit elementarem Fluor synthetisiert¹⁰. Das rohe UF_6 wurde durch mehrmalige Sublimation im Vakuum gereinigt.

Synthese der Präparate im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest)

Um einen Einblick zu gewinnen, wie die Aufnahme von UF_6 aus der Gasphase verläuft, verfolgten wir die Gewichtszunahme des NH_4F im Kontakt mit UF_6 mit Hilfe einer Quarzspiralswaage.

Grössere Mengen der Präparate (5-10 g) synthetisierten wir in einer Glasapparatur, die an ein Hochvakuumsystem angeschlossen war. NH_4F wurde in einer Teflon-epruvette eingesetzt. Die Apparatur war über einen mit Halocarbon gefetteten Hahn mit einer Ampulle UF_6 verbunden. In die sorgfältig getrocknete evakuierte Apparatur mit NH_4F wurde UF_6 eingelassen. Nach 24 Stunden wurde die Verbindung mit der UF_6 Ampulle geschlossen, das überschüssige UF_6 durch Evakuieren entfernt und getrockneter Argon in die Apparatur eingelassen. Unter strömendem Argon wurde

das Reaktionsgut in eine Umfüllapparatur geschüttet, mit einem Teflonstab zerrieben, evakuiert und zur Analyse in kleinere Ampullen verteilt abgeschmolzen.

Synthese der Präparate im Tetrachloräthan

In einer Glasampulle wurde in die Suspension von NH_4F in Tetrachloräthan UF_6 im Überschuss kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen. Während das NH_4F leicht ist und an der Oberfläche schwimmt, setzt sich das umgesetzte Produkt auf den Boden, so kann man den Verlauf der Umsetzung beobachten. Die Ampulle wurde von Zeit zu Zeit energisch umgeschüttelt. Nach 24 Stunden wurde die Ampulle aufgebrochen und der Inhalt unter strömendem Argon in die Umfüllapparatur umgeschüttet. Die überschüssige Lösung von UF_6 in Tetrachloräthan wurde teilweise dekantiert, teilweise durch mehrstündiges Evakuieren im Hochvakuum entfernt.

Analyse der Präparate

Fluor wurde nach Pietzka und Ehrlich¹¹ aus schwefelsaurer Lösung als Fluorkieselsäure abdestilliert, im Destillat als Bleibromofluorid gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und das Bromidäquivalent nach Volhard bestimmt.

Im Destillationsrückstand wurden Uran und Ammonium bestimmt. Uran wurde volumetrisch bestimmt.¹² Die schwefelsaure Lösung wurde an einen Cd-Reduktor reduziert, Eisen (III) sulfat im Überschuss und etwas Phosphorsäure zugesetzt und mit 0,02 N Kaliumdichromat titriert.

Ammonium wurde nach Zugabe von Natriumhydroxyd im Überschuss in eine Vorlage mit 0,05 N Salzsäure destilliert und der Überschuss der Säure mit 0,05 N Natriumhydroxyd retitriert.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Präparate wurden unter strömendem Argon in Kapillaren aus Lindemannglas eingefüllt und abgeschmolzen. Röntgendiagramme wurden mit $\text{Cu K}\alpha$ Strahlen in einer Kamera von 180 mm Umfang aufgenommen.

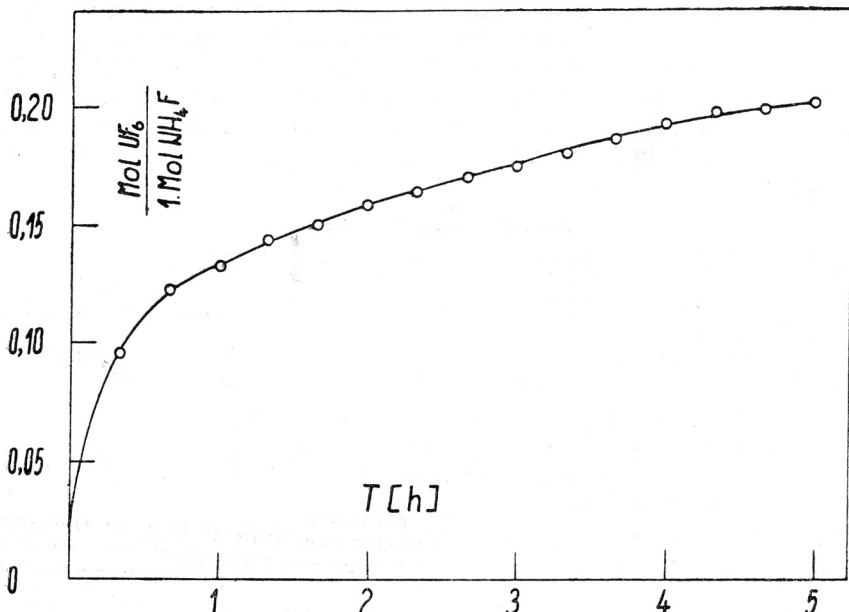


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest)

ERGEBNISSE

Die Versuche auf der Quarzspiralwaage zeigten, dass UF_6 anfangs zwar sehr schnell gebunden wird, die Reaktionsgeschwindigkeit aber rasch abnimmt. Ein charakteristischer Verlauf der Umsetzung ist in der Abb. 1 dargestellt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass sich die Versuche quantitativ nicht reproduzieren liessen, obwohl auf Temperaturkonstanz ($19,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$) geachtet wurde. Ausser der Gewichtszunahme konnten wir auch eine Veränderung der Farbe beobachten: das weisse NH_4F verfärbt sich gelb.

Die ersten in grösseren Mengen hergestellten Präparate (No. 1 bis 4) waren leider deutlich unhomogen, sie zeigten Einschlüsse von nicht umgesetzten NH_4F . In der Folge modifizierten wir die Präparation in der Weise, dass das Reaktionsgut unter strömendem Argon zerrieben und anschliessend wieder in Kontakt mit UF_6 gebracht wurde. Die Zusammensetzung der Präparate ist in der Tabelle I wiedergegeben.

TABELLE I

No.	% U $\pm 0,2$	% NH_4 $\pm 0,1$	% F $\pm 0,2$	$\text{UF}_6 : \text{NH}_4\text{F}$
1	46,4	15,6	38,3	1 : 4,46
2	49,2	13,7	37,4	1 : 3,70
3	49,2	13,3	37,8	1 : 3,58
4	51,2	11,7	37,0	1 : 3,02
5	54,5	9,4	36,6	1 : 2,28
6	55,6	8,9	36,4	1 : 2,12
7	57,2	7,9	35,0	1 : 1,83
8	57,4	7,6	34,5	1 : 1,75
9	57,0	6,9	34,4	1 : 1,60
10	56,3	7,1	34,5	1 : 1,66

Die Präparate sind blassgelb und scheiden Jod aus der Lösung von Kaliumjodid. An der Luft zersetzen sie sich und verfärben sich grün.

Röntgendiagramme wurden von den Präparaten No. 6, 7, 9 und 10 aufgenommen. Alle Präparate geben das gleiche Linienmuster, das von den Röntgendiagrammen von UF_6 und NH_4F deutlich verschieden ist.

Die Versuche im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest) haben gezeigt, dass es von ausschlaggebender Bedeutung ist, dass das Reaktionsgut während der Umsetzung gerührt wird. Das aber ist im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest) sehr schwer zu realisieren, da das System extrem empfindlich ist und gegen den Kontakt mit der Atmosphäre absolut geschützt sein muss. Um dieser Schwierigkeit auszuweichen und zu Präparaten zu gelangen, die kein überschüssiges NH_4F enthalten würden, entschlossen wir uns für die Synthese in der Lösung von UF_6 in 1,1,2,2,-Tetrachloräthan. Auf diese Weise erhalten wir Präparate, deren Zusammensetzung der Formel NH_4UF_7 entspricht:

gefunden: $\text{NH}_4 = 4,8 \pm 0,1\%$; $\text{U} = 61,2 \pm 0,2\%$; $\text{F} = 34,3 \pm 0,2\%$
 berechnet: $\text{NH}_4 = 4,63\%$; $\text{U} = 61,18\%$; $\text{F} = 34,18\%$

Dieses Präparat ist röntgenographisch mit den Produkten, die wir bei der Synthese im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest) erhalten, identisch. Das Röntgendiagramm von NH_4UF_7 lässt sich kubisch mit einer Gitterkonstante von $13,11 \text{ \AA}$ indizieren.

TABELLE II

No.	Intensität	NH ₄ UF ₇		
		h k l	sin ² θ 10 ⁴ gefunden	sin ² θ 10 ⁴ berechnet
1	schw	2 0 0	157	138
2	st	2 1 0	174	173
3	st	2 1 1	206	207
4	s schw	2 2 0	239	276
5	schw	3 0 0	319	311
		2 2 1		
6	s st	3 1 0	348	345
7	m	3 1 1	377	379
8	st	2 2 2	414	414
9	s schw	3 2 0	446	448
10	s schw	3 2 1	514	483
11	st	4 0 0	541	552
12	schw	4 1 0	577	586
		3 2 2		
13	m	4 1 1	614	621
		3 3 0		
14	s schw	3 3 1	674	655
15	m	4 2 1	714	724
16	s schw	4 2 2	816	828
17	m	4 3 0	865	863
		5 0 0		
18	s schw	5 1 0	929	897
		4 3 1		
19	s schw	5 1 1	965	932
		3 3 3		
20	m	5 2 0	1017	1001
		4 3 2		
21	schw	5 2 1	1060	1035
22	s st	6 0 0	1221	1242
		4 4 2		
23	m	6 2 0	1367	1380
24	schw	5 4 1	1464	1449
25	s schw	5 4 2	1558	1553
26	m	4 4 4	1628	1656
27	m	5 4 3	1739	1725
		5 5 0		
		7 1 0		
28	m	7 2 0	1813	1829
		6 4 1		
29	s schw	5 5 2	1866	1864
		6 3 3		
		7 2 1		
30	s schw	6 4 2	1929	1932
31	m	7 3 1	2040	2036
		5 5 3		
32	m	6 5 0	2104	2105
		6 4 3		
33	m	7 3 2	2146	2139
		6 5 1		
34	m	8 1 0	2240	2243
		7 4 2		
35	m	7 3 3	2322	2312
36	s schw	6 5 3	2425	2416
37	m	7 5 1	2584	2588
		5 5 5		

No.	Intensität	h k l	$\sin^2\theta$ 10 ⁴ gefunden	$\sin^2\theta$ 10 ⁴ berechnet
38	m	9 1 0	2824	2829
		8 3 3		
39	schw	9 2 0	2950	2933
		7 6 0		
40	schw	6 6 4	3022	3036
41	m	9 3 1	3143	3140
42	m	8 5 2	3200	3209

DISKUSSION

Die Versuche haben also gezeigt, dass UF_6 sowohl aus der Gasphase, wie auch aus der Lösung in Tetrachloräthan an NH_4F gebunden wird. Da NH_4F eine sehr ausgeprägte Tendenz zur Rekrystallisation hat, war es unmöglich Präparate zu bereiten, die immer dieselbe Dispersität hätten, die Reaktionsgeschwindigkeit aber ist von der spezifischen Oberfläche der Präparate sehr abhängig. Das dürfte der Grund sein, dass sich der zeitliche Verlauf der Umsetzung quantitativ nicht reproduzieren lässt.

Obwohl die Bruttozusammensetzung der Präparate, die wir im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest) erhalten, verschieden ist, deuten röntgenographische Untersuchungen darauf, dass die Phase, die sich aus UF_6 und NH_4F bildet, immer die gleiche ist. Die Umsetzung aber verläuft nicht zu Ende, wie das nach den Befunden im System UF_6-NaF ^{6,7} zu erwarten war.

Bei der Umsetzung von UF_6 in der Lösung in Tetrachloräthan erhalten wir Präparate, deren Zusammensetzung der Formel NH_4UF_7 entspricht. Dieses Präparat ist mit den Produkten, die wir im System UF_6 (gasf.) — NH_4F (fest) erhalten, röntgenographisch identisch. In beiden Fällen bildet sich also das kubische komplexe Salz NH_4UF_7 mit der Gitterkonstante von 13,11 Å. Wahrscheinlich handelt es sich um das gleiche Produkt, das Nikolaew und Suhawerhow⁹ bei der Reaktion von NH_4F mit UF_6 gelöst in ClF_3 erhalten, für welches aber leider keine röntgenographischen Angaben gegeben sind. Analoge kubische Verbindungen $RbMoF_7$, $CsMoF_7$, $RbWF_7$, $CsWF_7$ wurden von Hargreaves und Peacock beschrieben.^{13,14}

Präparate, die wir im System UF_6 (gasf.) — NH_4 (fest) erhalten und deren Bruttozusammensetzung zwar der Formel $\text{»}(NH_4)_2UF_8\text{«}$ entspricht, sind also Mischungen von NH_4F und NH_4UF_7 , jedoch treten Reflexe von NH_4F wegen dessen kleinen Streuvermögens im Vergleich mit U im Röntgendiagramm nicht auf.

Wir danken Herren Prof. B. Brčić und J. Sliwnik, die unsere Arbeit in jeder Hinsicht gefördert haben und der Kommission für Atomenergie, die die Durchführung unserer Untersuchungen ermöglicht hat. Herrn A. Urbanc danken wir für die Aufnahme der Röntgendiagramme.

LITERATUR

1. O. Ruff und F. Eisner, *Ber.* **38** (1905) 742.
2. O. Ruff und F. Eisner, *Ber.* **40** (1907) 2926.
3. O. Ruff und A. Heinzelman, *Z. anorg. allg. Chem.* **72** (1911) 63.
4. H. Martin und A. Albers, *Naturwiss.* **33** (1946) 370.
5. H. Martin, A. Albers und H. Dust, *Z. anorg. allg. Chem.* **265** (1951) 128.
6. F. E. Massoth und W. E. Hensel, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 479.
7. F. E. Massoth und W. E. Hensel, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 697.
8. C. I. Cathers, M. R. Bennet und R. L. Jolley, *Ind. Eng. Chem.* **50** (1958) 1709.

9. I. S. Nikolaew und W. F. Suhawerhow, *Doklady A. N. SSSR* **136** (1961) 621.
10. J. Sliwnik und A. Zemljič, *J. Stefan Inst. Repts.* **5** (1958) 49.
11. G. Pietzka und P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **65** (1953) 131.
12. C. J. Rodden, *Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, 1950, S. 68.
13. G. B. Hargreaves und R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4390.
14. G. B. Hargreaves und R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2170.

IZVLEČEK

Sistem $\text{UF}_6 - \text{NH}_4\text{F}$

B. Volavšek

Študirali smo reakcijo med NH_4F in UF_6 v plinski fazi oziroma v raztopini v tetrakloreтанu. Pri tem nastane kompleksna sol NH_4UF_7 , ki smo jo na osnovi rentgenografskih preizkav opredelili kot kubično fazo z mrežno konstanto 13,11 Å.

INSTITUT »J. STEFAN«
LJUBLJANA

Sprejeto 1. prosinca 1961.