

УДК 543.227:546.791.6'161.171.1

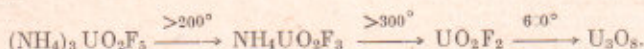
ХИМИЯ

Р. Л. ДАВИДОВИЧ, Д. Г. ЭПОВ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФТОРУРАНИЛАТОВ АММОНИЯ

Поведение пентафторуранилата аммония при нагревании изучено Н. П. Галкиным и сотрудниками (¹) методами термогравиметрии, термографии и рентгенографии. Термограмма $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$, полученная при скорости нагрева 80 град/мин, характеризуется двумя эндотермическими и двумя экзотермическими эффектами, температуры которых соответственно лежат при 350, 400 и 200, 550° С. При уменьшении скорости нагрева образца $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ до 8 град/мин все эффекты на термограмме сместились в область более низких температур, что объяснено (¹) медленным течением процесса разложения.

Выдерживание образцов $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ в течение двух часов при различных температурах с последующим анализом продуктов показало (¹), что устойчивый до 100° пентафторуранилат аммония разлагается в три этапа согласно уравнению:



В интервале температур 200—300° от $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ отщепляются 2 молекулы NH_3 с образованием промежуточного соединения, имеющего состав $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{F}_5$. Последнее выше 300° разлагается до UO_2F_4 , устойчивого в интервале температур 400—600°. При высоких температурах уранилфторид превращается в закись — окись урана.

Термическое поведение $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ изучено также и в работе (²). Однако приведенные в (²) термограммы несколько отличаются от данных (¹).

Результаты химического анализа продуктов разложения $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$, приведенные в работе (¹), не свидетельствуют однозначно об образовании в процессе разложения пентафторуранилата аммония соединения $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{F}_5$. Представляло интерес уточнить первый этап термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ и получить более полные сведения о составе и свойствах промежуточного продукта разложения пентафторуранилата аммония, а также изучить термическое поведение вновь синтезированного нами комплексного фторида уранила с аммонием состава $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (³) и сопоставить результаты термического разложения этого соединения с данными для $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$.

Пентафторуранилат аммония получен действием избытка NH_3 на раствор UO_2F_2 . Синтез $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ описан в (³).

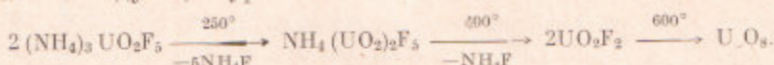
Термограммы исследованных комплексных фторидов аммония снимались на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик и Л. Эрдеи в атмосфере неосушенного воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 10—12 град/мин. Дифрактограммы записывались на дифрактометре ДРОН-1 в медном излучении с никелевым фильтром.

Полученные дериватограммы представлены на рис. 1. Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$, как следует из его дериватограммы (рис. 1А), протекает в две стадии, о чем свидетельствует перегиб на термогравиметрической кривой и наличие двух пиков на производной кривой изменения веса. Пентафторуранилат аммония начинает разлагаться при 180°. В интервале температур 200—300° разложение $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ идет с большой

скоростью. На участке *a* — *b* термогравиметрической кривой убыль веса составляет 21,8%, что соответствует отщеплению от $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ 2,5 молекул NH_4F . Вычисленная потеря веса для 2,5 молекул NH_4F составляет 22%.

Дальнейшее разложение пентафторуранилата аммония сопровождается выделением тепла, что на термограмме зафиксировано в виде экзотермического эффекта с максимумом при 420°. Постепенное изменение веса на участке *e* — *z* (рис. 1А) термогравиметрической кривой вызвано гидролизом уранилфторида влагой воздуха.

Таким образом, процесс термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ можно представить следующим уравнением:



В качестве промежуточного продукта разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ образуется соединение состава $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$.

На дериватограмме $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1Б) зафиксировано несколько тепловых эффектов. Эндотермический эффект при 150° обус-

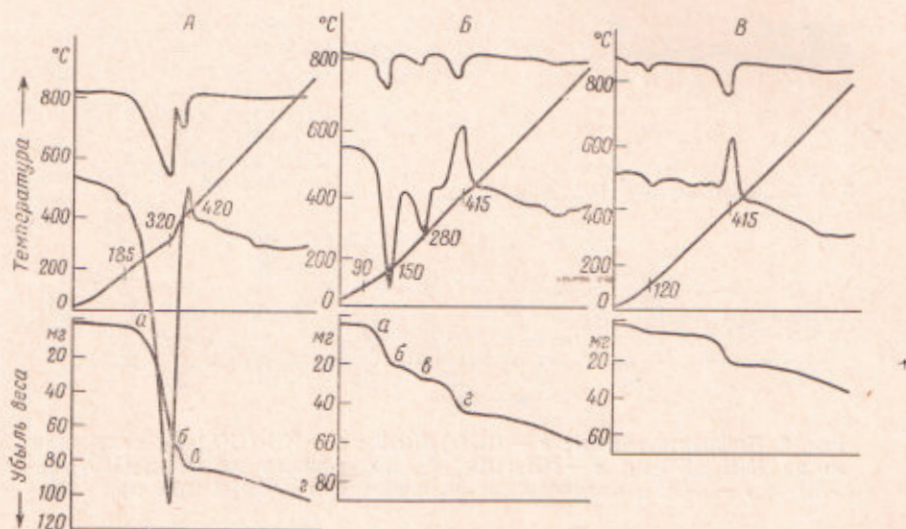
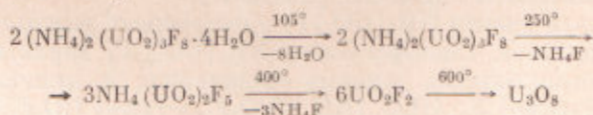


Рис. 1. Дериватограммы $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (А), $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Б) и $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ (Б)

ловлен отщеплением от $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ четырех молекул воды. Процесс дегидратации соли протекает в одну стадию. На термогравиметрической кривой дегидратации соответствует участок *a* — *b*, потеря веса на котором составляет 6,6%. Удаление 4 молекул воды из соединения $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ должно сопровождаться убылью в весе, равной 6,72%. Второй эндотермический эффект при 280° связан с разложением обезвоженной соли. Потеря веса, отвечающая этому эффекту, равна 1,84%, что соответствует отщеплению от $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8$ 0,5 молекулы NH_4F . Дальнейшее разложение $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8$ протекает с выделением тепла (экзотермический эффект при 415°) и сопровождается убылью в весе, равной 5,1%, что отвечает потере 1,5 молекул NH_4F . Анализ дериватограммы $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ позволяет представить процесс термического разложения этой соли уравнением



Как и в случае $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве промежуточного продукта образуется двудерный комплекс состава $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. С целью подтверждения предложенных выше схем разложения аммонийных фторокомплексов уранила навески солей $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (~ 1 г) прокаливали в сушильном шкафу при температурах соответственно 250 и 400° в течение 1 часа и полученные продукты подвергли химическому, рентгенофазовому, и.к. спектроскопическому и термогравиметрическому анализам.

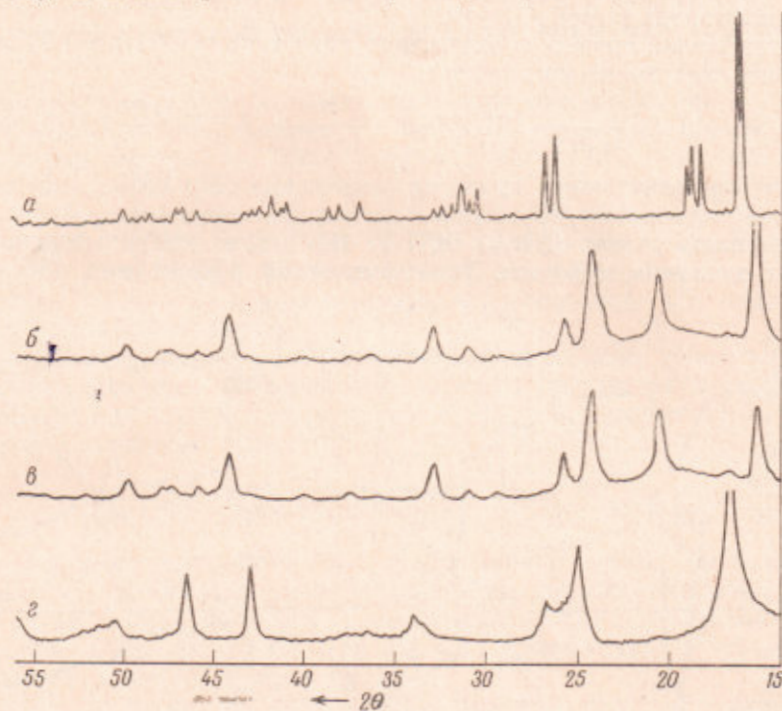


Рис. 2. Дифрактограммы: а — $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$; б — $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, полученного из $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$; в — $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, полученного из $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; г — UO_2F_2 , полученного прокаливанием $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ при 400°

Результаты этих исследований показали, что при 250° в качестве промежуточного продукта разложения аммонийных фторокомплексов уранила образуется соединение $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$.

Найдено %: NH_4 2,71; U 72,69; F 14,60
 $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. Вычислено %: NH_4 2,76; U 72,88; F 14,54

На рис. 2б, в приведены дифрактограммы промежуточных продуктов термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученных при 250°. Идентичность обеих дифрактограмм свидетельствует об образовании при термическом разложении фторуранилатов аммония одного и того же соединения. В приведенных дифрактограммах отсутствуют линии как исходных веществ, так и UO_2F_2 (рис. 2), являющегося продуктом последующей стадии разложения. Образование UO_2F_2 в процессе термического разложения фторуранилатов аммония подтверждено методами химического и рентгенографического фазового анализа. Рентгенограммы продуктов, полученных прокаливанием исходных солей при 400°, удовлетворительно согласуются с данными работы (4).

Инфракрасный спектр $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ удостоверяет результаты рентгенографического анализа. Спектрограмма $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ характеризуется набором частот, свойственных данному соединению, и отличается от и.к. спектров $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, а также UO_2F_2 .

Дериватограммы промежуточных продуктов термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученных при 250° , идентичны и характеризуются наличием экзотермического эффекта при 415° , обусловленного разложением $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. Найденная из термогравиметрической кривой убыль веса, относящаяся к указанному экзотермическому эффекту, находится в хорошем согласии с вычисленными данными, соответствующими отщеплению от $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ одной молекулы NH_3F . В качестве примера на рис. 2 приведена дериватограмма $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. Отмеченный на этой дериватограмме небольшой эндотермический эффект при 120° связан с удалением влаги из соединения $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, которое гигроскопично.

Таким образом, можно констатировать, что при термическом разложении аммонийных фторокомплексов уранила $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве промежуточного продукта образуется соединение $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, индивидуальность которого доказана методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и и.-к. спектроскопического анализов. При последующем разложении $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ образуется UO_2F_2 , гидролизующийся при повышенных температурах влагой воздуха.

Отдел химии
Дальневосточного филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР
Владивосток
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Галкин, У. Д. Верятин, В. И. Карпов, ЖНХ, 7, в. 8, 2020 (1962).
² А. А. Опаловский, С. С. Бацанов, З. М. Кузнецова, Радиохимия, 7, № 5, 589 (1965). ³ Р. Л. Давидович, Ю. А. Буслев, ДАН 191, № 2 (1970). ⁴ W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr., 1, № 6, 277 (1948).