

217696

六氟化鉀的制取 及其性质

Н. П. 加 尔 金

Л. А. 包 诺 馬 塞 夫 合 著

Ю. Д. 施 什 柯 夫



中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑

国 际 学 术 出 版 社



六氟化鉗的制取 及其性質

Н. П. 加 尔 金
Л. А. 包 諾 馬 廉 夫 合 著
Ю. Д. 施 什 柯 夫

李 惠 东 譯



國 防 工 程 出 版 社

目 录

引 言.....	3
六氟化鉈的制取.....	6
制取六氟化鉈用的设备.....	6
六氟化鉈制取过程的描述.....	8
四氟化鉈、二氧化鉈与氟反应的条件.....	10
六氟化鉈的纯化、贮存和鉴定.....	19
六氟化鉈的物理性质.....	21
六氟化鉈的热力学性质.....	28
六氟化鉈的化学性质.....	32
操作六氟化鉈时的防护措施.....	39
結束語.....	40
参考文献.....	40

引言

自从发现和分离出来与鈾的性质极为相似的鉨以后不久，就有許多研究人員預言六氟化鉨是存在的。

当时，用极少量鉨进行的研究，曾得出了一些相互矛盾的結果。例如，美国的一些研究人員^[1]曾发现，当氟在500°C下从鉨的化合物上通过时，鉨就从热反应带里升华出来并沉积在較冷的反应带中。当氟化氢从鉨化合物上通过时，沒有得到揮发性氟化物。这表明，只有高价氟化鉨才是揮发的。

英國研究人員達烏松 (Dawson J. K.) 和特魯斯維爾 (Truswell A. E.)^[2]对于用氟化氢和氧的混合物在高于700°C下处理毫克量三氟化鉨 PuF_3 、草酸鉨 (IV) 和二氧化鉨作了一系列的实验。在这些实验中，鉨却完全升华了。

根据类似的下述反应：



曼得萊貝爾格 (Mandleberg) 等人^[3]曾假定过六氟化鉨是能够生成的。果然，当氧在850°C下从四氟化鉨上通过时，得到了揮发性的鉨的化合物。

布劳文 (Brown H. S.) 和黑尔 (Hill O. F.)^[4]在实验中，按对六氟化鈾蒸馏过程的研究方法使用了微克量的鉨，发现較高价的氟化鉨在沒有氟的气氛中是不稳定的，而且在室温下，几小时内，便被分解成四氟化鉨。同时他們作出結論：該鉨化合物的蒸汽压力与六氟化鈾的大致相同。

稍后一些时候，又用少量的鉨进行了一些新的研究。其

結果是不能令人滿意的。然而菲賽尔 (Fisher R. W.) 等人^[5]却认为，所作实验的某些結果證明高氟化鈚具有正的生成热，而且只有在高温下、于氟的气氛中才是稳定的。他們得出結論：用迅速冷却达到很低溫度的方法而冷凝了的高氟化鈚之分解速度是相当小的，但是該化合物在加热蒸餾时，只要溫度不升高到350~550°C，甚至在氟的气流中也要分解。

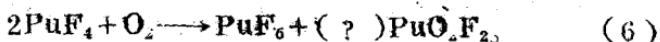
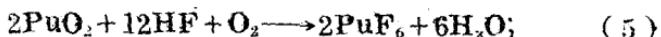
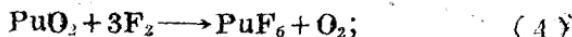
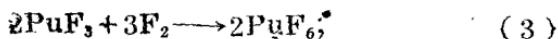
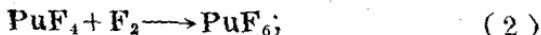
伏劳林 (Florin A. E.)^[6]曾得到过一种揮发性的鈚的化合物，他推測这就是六氟化鈚，但是还没有来得及鉴定，它就已經分解了。在这一实验中，揮发性产物在低温下被冷凝在玻璃表面上。靜置数分钟后，該化合物的揮发程度便減退了，并从固态变成液态。这一事实說明氟化物能与玻璃表面相互作用。

根据理論判断和表征鈚和鈚化合物性质的热力学数据的对比得出这样一个結論^[7]，即六氟化鈚的稳定性應該比最初实验所推測的还要高一些，而且它的沸点也略高于室溫。

伏劳林在1950年10月第一次报导了六氟化鈚已制成、分离及鉴定的消息^[12]。

稍后一些时间，对用元素氟来氟化鈚化合物以制取六氟化鈚作了一系列有效的研究^[1, 8, 9-12]。

經過这些研究，目前已知有以下几个合成六氟化鈚的主要反应：



在处理核燃料的过程中，多半是要得到或是四氟化釔或是二氧化釔；因此，对这两种化合物的氟化过程的研究目前仍然十分注意。

本书試圖把文献当中有关四氟化釔和二氧化釔氟化过程的零散資料批判地加以总结和分类。此外，还叙述了六氟化釔的主要的物理性质和化学性质。

六氟化鉻的制取

制取六氟化鉻用的设备

制取六氟化鉻的流程（图1）中包括下列一些主要设备：电阻炉；原始物料反应舟皿；制氟和纯化氟的设备系统；从气流中回收六氟化鉻的冷却捕集器；纯化的六氟化鉻接受器；由预真空泵和扩散泵组成的真空系统；用于捕集剩余氟和测定氟流速的鼓泡器；吹洗设备用的氩或氮的纯化系统和检测仪器。

设备主要是用鎳和蒙乃尔合金，以及銅、青銅、聚四氟乙烯和氟特劳锦（фторорезин）制造的。

在研究制取六氟化鉻的实践中，采用了两种炉子：电阻炉^[8,10]和感应电炉^[1,9]。电阻炉（见图1）是一个外径20毫米的鎳管，鎳管再装入外周缠有加热电阻丝的二氧化硅管中。铂铑热电偶装在炉子的工作带内。炉上装设的水套防止聚四氟乙烯垫过热。

把反应舟皿（见图1）由鎳管的一端装入炉内，鎳管用带有聚四氟乙烯垫的黃銅塞子塞住。半圆柱形反应舟皿是用厚0.15毫米的鎳箔制成的。反应舟皿的半径依炉子的直径而定，而舟皿的长度依实验条件而定。炉子鎳管的一端同U形捕集器接连起来。U形捕集器是用鎳管制成的，其大小以能装入盛有液体氩或液体氮的小杜瓦瓶里为限。此捕集器与充满硫酸或氟化油的鼓泡器相连接，还可与真空系统和纯化的六氟化鉻接受器相连接。

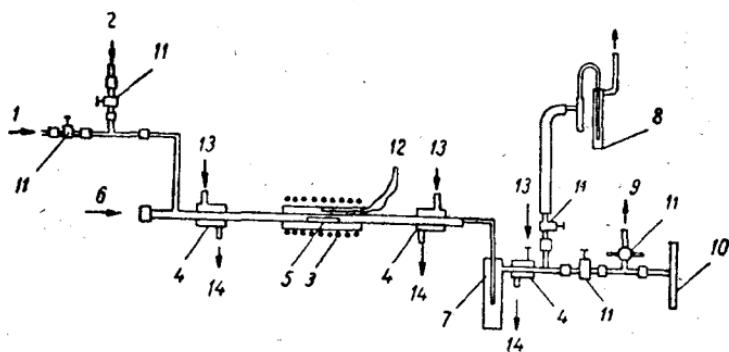


图 1 制取六氟化钚用的设备配置图：

1—氩气入口；2—氩气入口；3—镍管电阻炉；4—水套；5—反应舟皿；6—炉子的反应舟皿入口；7—从气流中回收六氟化钚的冷却捕集器；8—鼓泡器；9—与真空系統連接处；10—PuF₆接受器；11—閥件；12—热电偶；13—水入口；14—水出口。

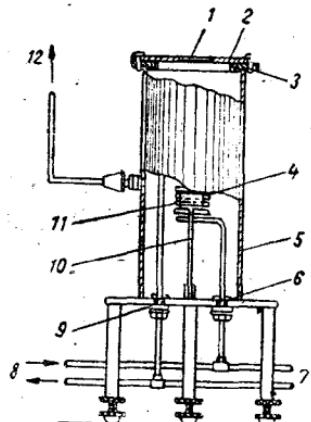


图 2 制取六氟化钚用的反应設備：

1—氟特劳錦觀測孔；2—可卸下的加料盖；3—密封人孔的聚四氟乙烯垫；4—装原始物料的镍坩埚；5—黄銅外壳；6—聚四氟乙烯垫和絕緣体；7—与感应加热器連接处；8—液体氮；9—云母絕緣体；10—固定坩埚的镍棒；11—銅蛇形管；12—与氟气瓶、贮存器和真空系統的連接处。

但是，若把少量的四氟化钚完全轉化成六氟化钚，这个采用管式炉的一般方法既緩慢而且效率又低^[1]。因此，为了

把鈈化合物完全地并且迅速地轉化成六氟化鈈，研製出了一種新的反應設備（圖2）。它是一個用黃銅製的密封外殼，殼內放置盛原始物料的圓柱形鎳坩堝，鎳坩堝的中心受置於感應加熱器（蛇形管）工作線圈里的鎳棒支撐著^[1,9,12]。用銅管製成的感應加熱器線圈，由銅管內循環的液體氮來冷卻；因此它不僅可做加熱部分，而且還可做生成的六氟化鈈的冷凝器。

坩堝放置在直接靠近（0.8毫米的空隙）感應線圈的地方。加熱和冷卻這兩區域相靠近，就保證了促進揮發性產物從熱坩堝中排至冷凝表面的有效對流。

正如下面所要指出的，六氟化鈈在比較低的溫度下欠穩定性；因此，要得到 PuF_6 的高產率，就必需把 PuF_6 快速地冷卻到離解速度不大的溫度。

在感應加熱設備中，反應（2）在溫度約為 700°C 和氟的壓力為300毫米水銀柱的條件下進行得很迅速。

反應設備內的溫度是利用光學高溫計通過設備頂部的氟特勞錦觀測孔進行測量的（見圖2）。經過該觀測孔還可以目視設備內反應進行的過程。反應設備與真空系統相連接，還能與純化系統和純化的六氟化鈈的貯存系統相連接。

六氟化鈈制取過程的描述

制取六氟化鈈的反應，如果用 PuF_4 做制取 PuF_6 的原始物料，則以反應式（2）表示之；如果用 PuO_2 做原始物料，則以反應式（4）表示之^[1,8-12]。當溫度高於 700°C 時，觀測到了高反應速度。

實驗從用分析天秤稱量裝入反應舟皿內的四氟化鈈或二

氧化鉢开始。此作业在密閉室里进行。将装有称量好的 PuF_4 或 PuO_2 的鎳制反应舟皿装入塑料密閉容器中，并經前室送入装有氟化装置的橱内。把反应舟皿从容器里取出，并放在炉内热电偶的对面。此后向反应设备吹入氩或氮，直到建立必要的溫度为止。

由于用液体氮冷却捕集器，因而在实验时溫度保持了 -120°C ，这一溫度可使氟避免冷凝，但也足能使六氟化鉢有效冷凝。

在炉内达到稳定溫度后，通入氟气，代替氩气或氮气。氟气流速由鼓泡器中放出的气泡速度来調节。在实验終了之前，重新通入氮气或氩气，代替氟气。

反应舟皿从炉内取出以前，使試样在氟或氮的气氛中冷却并关闭閥門，使捕集器与反应系統隔开。把从炉内取出的反应舟皿放入容器中，然后用原来的分析天秤称量。

把装有六氟化鉢的捕集器加热，并使其中的六氟化鉢蒸餾到貯存系統中。貯存系統的接受器用液体氮冷却。

当采用带有感应加热器的反应设备时，在給入氟气之前，把該系統抽真空至余压 10^{-5} 毫米水銀柱。然后給入氟气至压力为 300 毫米水銀柱，并提高感应炉內的溫度。当溫度达到大約 750°C 时，在反应皿的上面形成濃的烟雾。該烟雾的出現，便认为六氟化鉢开始迅速生成。烟雾消散后，坩埚中实际上已經沒有原始物料，于是反应就算結束了。

六氟化鉢冷凝在加热器感应圈的冷却圈上。然后切断感应加热器的电源，将剩余的氟从设备中抽出。此后，再将六氟化鉢蒸餾到貯存系統中。

四氟化釔、二氧化釔与氟反应的条件

因为制取四氟化釔的条件会影响到氟化过程，所以必須对所用的四氟化釔試样加以鑑定。

斯太因得利尔 (Steindler M. J.) 等人^[10]在自己的一些实验中，利用了从以下四个来源得到的四氟化釔。

在洛斯·阿拉莫斯和洛齐·福萊特斯两地得到的四氟化釔，是利用无水氟化氢在高溫下制备的。发现这两种試样的差別并不大。

制取四氟化釔的第三个来源，是从液态三氟化溴溶解釔鋨合金得到的殘渣。溶解是在密閉鎳制设备中于室溫下进行的。用真空蒸馏法，将得到的含有溴、六氟化鋨和沒参加反应的三氟化溴的溶液与殘渣（四氟化釔）分离。在100°C下，于真空中灼燒殘渣。所得到的固体产物是細碎而易起尘的四氟化釔。

起初推測，溶解的反应产物是三氟化釔。但后来用純釔进行实验証明，三氟化溴能把三氟化釔轉化成四氟化釔。

四氟化釔的第四个来源是，六氟化釔热分解后的产物。六氟化釔的热分解在鎳制器皿中于300°C下进行3~4小时。得到的产物呈紅色。倫琴射線結構分析和化学分析証明，分解产物是四氟化釔，同其他几种四氟化釔相比，它的假比重較大，而細碎度較小。

純度在99%以上的四氟化釔在水蒸汽中于900°C下热水解，制出了二氧化釔。

四氟化釔和二氧化釔試样的特性見表1。

以草酸盐沉淀法，在80~90°C下，用草酸溶液由硝酸釔

表 1 鈚化合物的化学組成和密度

物 料	来 源	鈚含量①,		密 度, 克/厘米 ³
		重量 %	氟含量①, 重量 %	
PuF ₄	洛斯·阿拉莫斯	75.6; 74.8	24.0; 24.1	1.3
PuF ₄	洛齐·福莱特斯	75.8	24.2	1.29
PuF ₄	在BrF ₃ 中鈚鉑合金的溶解	75.8	24.2	0.835
PuF ₄	PuF ₆ 热分解	75.6; 76.0	24.3; 24.6	2.76
PuO ₂	PuF ₄ 热水解	—	—	1.59

①、PuF₄的理論化学組成：鈚——75.87%（重量）；氟——24.13%（重量）。

(IV) 溶液中制出了四氟化鈚^[8]。滤出草酸盐沉淀物，并在氧和氩的气流中灼烧成二氧化鈚。用氟化氢和氧把制得的二氧化鈚氢氟化成四氟化鈚。灼烧和氢氟化过程的温度条件分别为550°C和550°C；350°C和550°C；350°C和350°C。得到的物料呈淺玫瑰色。

四氟化鈚的氟化 根据在料层表面氟化时 PuF₄ 試样的减重算出了氟化速度（毫克/厘米²·小时）^[10]。

在氟化四氟化鈚时，沒有参加反应的四氟化鈚是氟化終了时在固体殘渣中发现的唯一物质。特萊握洛夫 (Trevor-Lowry L. E.)^[13]确定，在100~700°C溫度范围内进行的氟化过程中，固体殘渣中除四氟化鈚外，再沒有生成任何其他的化合物。

表2^[10]中列出了研究 PuF₄ 料层厚度对氟化过程和逸尘量产生影响的一些实验結果。

在第一个实验中，在室温下通入氟气；在相似条件下的氟化速度是很低的。試样重量沒有变化，这就表明沒有呈逸尘形式的物质损失。

以下四个实验，是为确定原始物料层厚度对反应速度的影响而进行的。在各种不同类型的反应舟皿中，四氟化钚的氟化速度没有任何不同，这就有理由认为，反应是在相当厚的料层中的试样表面上进行的。

在最后一个实验中，反应舟皿的长度增加了一倍，试样重量和表面也相应地增加了一倍，但反应速度却降低得不大（大约在实验准确度范围内）。

在洛斯·阿拉莫斯和洛齐·福莱特斯两地制得的（在大气压下和纯氟气中）四氟化钚的氟化速度（ $v_{\text{氟化PuF}_4}$ ）与温度的关系，可用下式表示^[10]：

$$\lg v_{\text{氟化PuF}_4} (\text{毫克}/\text{厘米}^2 \cdot \text{小时}) = 5.857 - 2545 \frac{1}{T} \quad (\text{洛斯}\cdot\text{阿拉莫斯}); \quad (7)$$

$$\lg v_{\text{氟化PuF}_4} (\text{毫克}/\text{厘米}^2 \cdot \text{小时}) = 5.917 - 2719 \frac{1}{T} \quad (\text{洛齐}\cdot\text{福莱特斯})。 \quad (8)$$

采取将5~10%（重量）钚铀合金溶解在三氟化溴中的方法而制取的四氟化钚^[10]，其氟化速度以下式表示之：

$$\lg v_{\text{氟化PuF}_4} (\text{毫克}/\text{厘米}^2 \cdot \text{小时}) = 5.986 - 2253 \frac{1}{T}。 \quad (9)$$

在氟化以分解六氟化钚制取的四氟化钚时，由于物质数量少而使得实验次数受到了限制；因此，没有足够的数据来推导公式。

用元素氟来氟化四氟化钚的速度与温度的关系曲线如图3所示。图4列出了在一个大气压下用氟来氟化四氟化钚（洛齐·福莱特斯）的实验结果。这些实验是用来确定反应速度与氟化时间的关系曲线的^[10]。

表 2 PuF_4 料层厚度对氟化过程和逸尘量的影响①

舟皿的类型	温度, °C	氟化 时间 分	面积, 厘米 ²	氟的流 速, 厘 米 ³ /分	試样的最 初重量, 毫克	PuF_4 氟 化速度, 毫克/厘 米 ² .小时
任意尺寸的舟皿 (逸尘量实验②)	35	30	1.7	93	77.0	0
低壁舟皿③	300	20	1.65	136	321.5	34.7
高壁舟皿③	300	20	1.65	171	632.4	35.4
低壁舟皿③	375	20	1.65	140	318.1	117.0
高壁舟皿③	375	20	1.65	84	629.7	102.5
长度增加一倍的舟皿④	375	20	2.42	210	102.5	95.0

- ① 除最后一个实验外，所有的实验利用的都是洛齐·福莱特斯制取的四氟化钚，而最后一个实验利用的是洛斯·阿拉莫斯制取的四氟化钚。
- ② 在35°C下氟化反应进行得很慢。因此，未能进行测量。未发现机械逸尘。
- ③ 使用的反应舟皿的半径和长度都一样，但壁的高度不同。低壁反应舟皿比高壁反应舟皿的容积小二分之一，其面积与高壁反应舟皿的相同。
- ④ 采用了一般横截面的特制的反应舟皿，但长度增加一倍。

研究結果表明，氟化速度應該是依氟化時間而变化的常数。在固体物料层中，未发现燒結現象和产生能够影响氟化速度的任何其他变化。

曼得萊貝爾格 (Mandleberg C. J.) 和他的同事們^[8]在研究反应速度与氟化时间的关系 (表 3 和图 5) 方面，也进行了一系列的实验。从表 3 和图 5 可以看出，平均氟化速度随总的氟化时间的增加而降低。

对于所有四种类型的四氟化钚所得出的数据，在阿列尼烏斯曲綫表中具有直綫形式。相当于这些綫斜度的活化能值，与实验所得到的 (表 4) 活化能值大致相等。

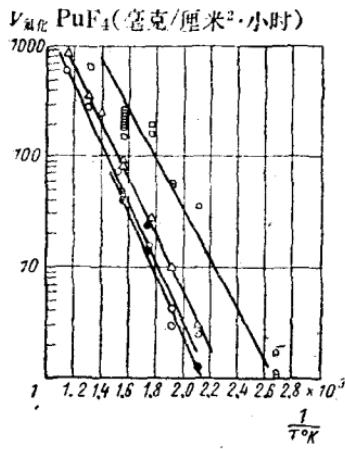


图3 氟化速度 $v_{\text{氟化}} \text{PuF}_4$ 与温度的关系曲线：

- 四氟化钚(洛齐·福莱特斯);
- △——四氟化钚(洛斯·阿拉莫斯);
- 在三氟化溴中溶解钚铀合金制取的四氟化钚;
- 分解六氟化钚制取的四氟化钚。

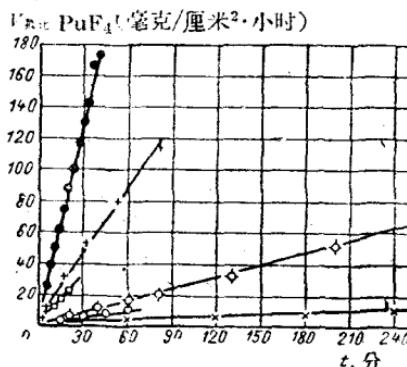


图4 起反应的 PuF_4 氟化速度 ($v_{\text{氟化}} \text{PuF}_4$) 与氟化时间的关系曲线：

- × —— 200°C; ○ —— 250°C;
- ◇ —— 300°C; □ —— 375°C;
- + —— 400°C; ● —— 500°C.

表3 反应速度与氟化时间的关系

(氟化温度 720°C; 原始四氟化钚的重量 3 克; PuF_4 是在 550°C 下采用氢氟化法制取的)

時間間隔, 小時	未起反应的殘余 PuF_4 的重量, 克	該時間間隔內平均反應速度, 毫克/小時
0~0.5	2.650	700
0.5~1.0	2.485	330
1.0~3.0	1.635	425
3.0~4.0	1.215	420
4.0~5.0	1.005	210

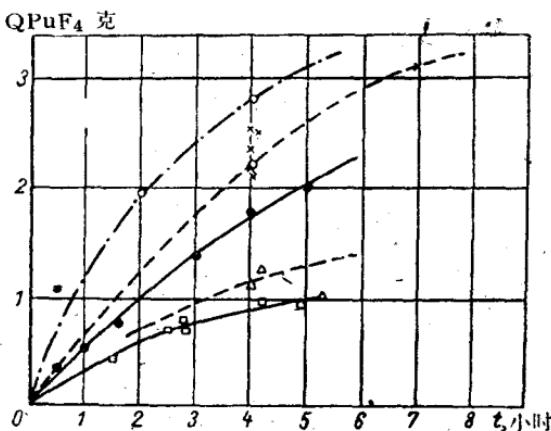


图 5 起反应的PuF₄的量(Q)与氟化时间的关系曲线:

○—720°C(PuF₄称样3~5克); ×—630°C(PuF₄称样3~4克);
 ●—720°C(PuF₄称样1~3克); △—630°C(PuF₄称样2克);
 □—630°C(PuF₄称样1克)。

表 4 实验得出的四氟化钚氟化反应之活化能值

四氟化钚的来源	ΔE , 仟卡/克分子
洛齐·福莱特斯	12.5
洛斯·阿拉莫斯	11.7
Pu-U合金在BrF ₃ 中溶解后的沉淀物	10.4
分解PuF ₆ 的产物	11.0

曼得萊貝爾格及其同事們^[8]指出, 制取六氟化鈮的反应比在同一溫度下制取六氟化鈾的同类反应进行得慢些。例如, 在同样的設備中, 于400°C下, 制取六氟化鈮的速度为4克/小时, 而制取六氟化钚的速度为200毫克/小时。反应速度随溫度的提高而增加(表5)。

曾以氮或氧稀釋氟的方法改变氟的分压, 来研究氟的分压(浓度)对氟化速度的影响^[10]。气流中氟的总量大致保持

表 5 温度对反应速度的影响
(氟化时间为 4 小时)

PuF ₄ 的最初重量, 克	温度, °C	PuF ₄ 的氟化反应速度, 毫克/小时	PuF ₄ 的最初重量, 克	温度, °C	PuF ₄ 的氟化反应速度, 毫克/小时
3.00	320	0	3.18	520	490
3.02	370	125	2.92	570	600
3.04	420	230	3.03	620	635
3.15	470	348			

不变, 因此, 气流的总流速随着氟的分压的降低而增加。实

验中采用了洛齐·福莱特斯制取的四氟化钚。实验结果示于图 6 中。图中反应速度是氟浓度的函数。

氯和氧的实验结果之间的差别不大, 尽管用氧做实验时, 速度要高一些。在这两种情况下, 反应速度依氟的分压的增加而增加, 但只要分压不大于 0.7 大气压。

大于该值时, 反应速度就随着氟的分压的增高而下降。

可能是存在有两个相反的速度效应: 其一是氟的分压不小于 0.7 大气压; 另一个

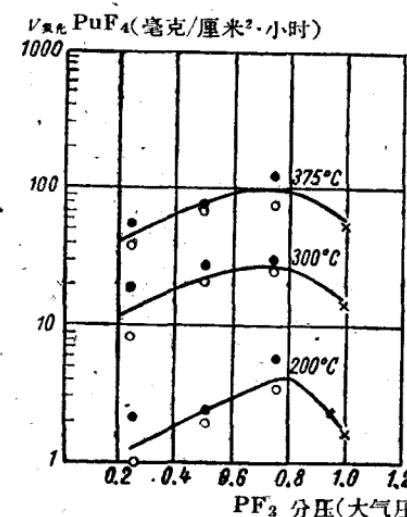


图 6 用以氯和氧稀释的氟

来氟化四氟化钚:
●—F₂—O₂混合物; ○—F₂—He₂混合物; ×—100% F₂。

对未起反应的残渣的分析表明, 在利用氯氟混合物时, 能