

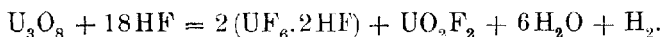
Über das Uranhexafluorid.

Von

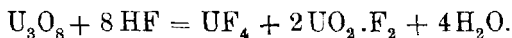
OTTO RUFF und ALFRED HEINZELMANN.

Alle Versuche, sechswertig abgesättigte Uranhalogenide herzustellen, scheiterten bisher. Die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften eines Uranhexafluorids war darum für die Kenntnis von der Valenz des Urans von ganz besonderem Interesse.

In der Literatur findet sich zwar schon einmal ein Uranhexafluorid erwähnt; die betreffende Angabe beruht aber auf einem Irrtum. DITTE¹ wollte durch Einwirkung von wässriger Flußsäure auf grünes Uranoxyd (U_3O_8) unter Entwicklung von Wasserstoff gelbe durchsichtige Kristalle von der Zusammensetzung $\text{UF}_6 \cdot 8\text{HF}$ erhalten haben, welche sich unter teilweiser Zersetzung im Platintiegel zu Uranhexafluorid kalzinieren lassen sollten. Nach dem Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Verdunsten der Lösung sei das reine Fluorid dann in Form gelber Kristalle von der Zusammensetzung UF_6 hinterblieben. Die erste Reaktion entspräche der Gleichung:



Schon 1883 trat SMITHELLS² den Behauptungen DITTES entgegen, indem er nachwies, daß bei der oben genannten Reaktion keine Spur Wasserstoff entsteht, vielmehr allein Urantetrafluorid und Uranylfluorid gebildet werden, nach der Gleichung:

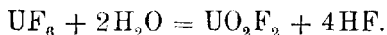


Es steht mit dieser Angabe von der Bildung eines Uranhexafluorids ähnlich wie mit den gleichartigen, von dem einen von uns früher berichtigten, über die Bildung von Wolframhexafluorid, Molybdänhexafluorid, Antimonpentafluorid und Arsenpentafluorid. Alle diese Fluoride sind gegen Wasser so wenig beständig, daß sie durch dieses sofort unter Bildung von Oxyfluoriden, event. sogar bis zu

¹ *Compt. rend.* **91** (1880), 115.

² *Journ. Chem. Soc.* **1883**, 125.

den Oxyden hydrolysiert werden. Auch das Uranhexafluorid reagiert, wie wir weiter unten zeigen werden, außerordentlich lebhaft mit Wasser unter Bildung von Uranylfluorid und Fluorwasserstoff:



Es können diese Fluoride deshalb nur bei sorgfältigstem Ausschluss von Wasser erhalten werden.

Zur Darstellung des Uranhexafluorids boten sich drei Wege:

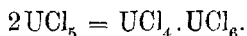
1. Die Einwirkung von Fluor auf Uranpentachlorid;
2. Die Einwirkung von wasserfreier Flußsäure auf Uranpentachlorid;
3. Die Einwirkung von Fluor auf metallisches Uran (Urankarbid);

Zu 1. Fluor reagiert mit Uranpentachlorid unter mäßiger Erwärmung. Das Chlor wird quantitativ durch Fluor ersetzt; als Produkt der Reaktion tritt neben Uranhexafluorid aber auch Urantetrafluorid auf; die Menge des letzteren entspricht der von der Gleichung:

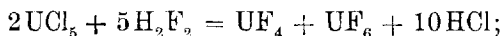


geforderten.

Das Uranhexafluorid läßt sich als leichter flüchtiger Bestandteil — es siedet bereits bei 56° unter Atmosphärendruck — unschwer von dem erst bei etwa 1000° schmelzenden Urantetrafluorid durch Destillation trennen. Merkwürdig an dieser Reaktion ist, daß das Fluor nicht addierend, d. h. ausschließlic Hexafluorid bildend, sondern substituierend wirkt. Es liegt daher der Schluss nahe, daß auch schon die Ausgangssubstanz, das Uranpentachlorid, einem solchen Zerfall entsprechend binär konstituiert ist:



Zu 2. Ähnlich wie das Fluor wirkt auch die wasserfreie Flußsäure, wie man sie aus wasserfreiem Kaliumbifluorid durch Destillation erhält. Kocht man Uranpentachlorid mit Flußsäure, bis in den Abgasen keine Salzsäure mehr auftritt, und treibt dann die überschüssige Flußsäure ab, so hinterbleibt ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{UF}_5 \cdot x\text{HF})$. Dies spaltet sich schon bei geringem Erhitzen in je 1 Mol Tetrafluorid und Hexafluorid, ganz ebenso, wie es oben das Uranpentachlorid unter der Wirkung des elementaren Fluors getan hat:



gleichzeitig geht auch die Flußsäure aus der Verbindung weg.

Leider gelingt es nach diesem Verfahren nicht, reines Uranhexafluorid zu gewinnen, da sich der Fluorwasserstoff von dem ähnlich niedrig siedenden Hexafluorid ohne weiteres nicht trennen läßt.

Auch diese Reaktion spricht für die Annahme, daß im Uranpentachlorid eine binäre Verbindung von Urantetrachlorid und Uranhexachlorid vorliegt; die Annahme steht auch mit den sonstigen chemischen Eigenschaften des Uranpentachlorids in bestem Einklang, jedenfalls in besserem als die sonst einer in keiner anderen Uranverbindung beobachteten 5-Wertigkeit des Urans.¹

Zu 3. MOISSAN schreibt in seinem Werk „Le Fluor“, daß das Fluor mit metallischem Uran überaus heftig reagiere. Es hinterbleibe ein schwarzer Rückstand (Urantetrafluorid), während geringe Mengen eines weißen Rauches sich verflüchtigen. Über des letzteren chemische Natur konnte er sich nicht äußern, da die rauchbildende Substanz nur in sehr geringen Mengen auftrat, so daß ein weiteres Studium unmöglich war. Dasselbe fand gelegentlich einiger Vorversuche zu dieser Arbeit auch der eine von uns gemeinschaftlich mit F. EISNER; zugleich aber beobachteten wir, daß sich der bei der Reaktion entstehende weiße Rauch in einer stark gekühlten Vorlage zu einem weißen Kondensat verdichten ließe, während das als Trockenmittel hinter dieser Vorlage befindliche Kaliumfluorid gelb gefärbt wurde.

Dieses besondere Verhalten des Urans, dem elementaren Fluor gegenüber nicht mit seiner größten Wertigkeit, sondern nur 4-wertig aufzutreten, ist wohl weniger darauf zurückzuführen, daß primär etwa entstehendes Hexafluorid infolge der hohen Reaktionstemperatur sekundär wieder in Tetrafluorid und Fluor zerfällt, als vielmehr darauf, daß primär an Stelle des leicht flüchtigen Uranhexafluorids eben das schwer flüchtige und reaktionsträge Tetrafluorid entsteht. Es war unter diesen Umständen nicht unwahrscheinlich, daß sich ein geeigneter Katalysator finden lassen würde, der an Stelle des Tetrafluorids die Bildung eines beweglicheren Zwischenproduktes veranlassen konnte; die Reaktion mußte so geleitet werden, daß die

¹ Um eine exaktere Entscheidung dieser Frage herbeizuführen, haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung des Chlorids in flüssigem Chlor versucht. Sie ließ sich wegen der Unlöslichkeit des Uranpentachlorids in diesem Lösungsmittel aber nicht erreichen.

Bildung des Urantetrafluorids möglichst vermieden wurde. Tatsächlich fand sich ein solcher Katalysator im Chlor, von dem schon ganz geringe Mengen, dem Fluor zugesetzt, zu dem erwünschten Ziel führten: das metallische Uran liefs sich nun restlos in Hexafluorid überführen. Wahrscheinlich bildet sich unter diesen Bedingungen als Zwischenprodukt ein noch unbekanntes Chlorofluorid, das infolge der geringeren Kondensation seines asymmetrischen Moleküls leichter in Hexafluorid übergeht, als das Tetrafluorid, wenn Fluor auf es einwirkt.¹

Von den Eigenschaften des Uranhexafluorids, deren Ermittlung zum Teil recht erhebliche Schwierigkeiten machte, ist neben seiner überaus grofsen Reaktionsfähigkeit die hohe Gasdichte besonders bemerkenswert. Da sein Dampfdruck schon bei 56° den Atmosphärendruck überwindet, so stellt Uranhexafluorid oberhalb dieser Temperatur das schwerste bisher bekannte Gasmolekül dar; es besitzt, wie experimentell festgestellt wurde, die ungefähre Dampfdichte 12 (berechnet für UF_6 12.16), bezogen auf Luft.

Bemerkenswert erscheint ferner, dafs der Schmelzpunkt des Fluorids mit 69.5° höher liegt als der Siedepunkt. In der Farbe reiht sich das Uranhexafluorid zwanglos den übrigen Abkömmlingen des 6 wertigen Urans an; denn wie diese besitzt es die für diese Verbindungen charakteristische gelbliche Farbe.

Über die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Fluorids ist im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit eingehend berichtet.

Das Uranhexafluorid ist wie das Molybdän- und Wolframhexafluorid durch leichte Flüchtigkeit, niederen Schmelzpunkt und grofse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, wie die nachstehende kleine Tabelle zeigt. Der Siedepunkt und Schmelzpunkt des Wolframhexafluorids liegt merkwürdigerweise niedriger als derjenige der beiden anderen Fluoride; doch findet diese Unregelmäfsigkeit eine Parallele auch bei den entsprechenden Chloriden dieser Elemente. Ebenso wie das Uran bildet auch das Molybdän nur ein Pentachlorid, während von dem Wolfram ein recht beständiges Hexachlorid bekannt ist. Wahrscheinlich hängt dieses besondere Verhalten des Wolframhexachlorids den beiden anderen Chloriden gegenüber mit einer verschieden starken Kondensation dieser Stoffe zusammen,

¹ Mit Versuchen über die Verwertbarkeit dieses Verfahrens bei der Fluorierung anderer Metalle sind wir noch beschäftigt.

die exakt festzustellen, unsere bisher bekannten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung jedoch nicht gestatten.

	MoF ₆	WF ₆	UF ₆
Schmelzpunkt	17°	2.5°	69.5°
Siedepunkt	35°	19°	56°
Farbe	farblos	farblos	gelblich
Reduktionsmittel färben . . .	blau	blau	grün
Alkalifluoride bilden	Komplexsalze		
Wasser spaltet	sofort Flußsäure ab		

Experimenteller Teil.

1. Uranhexafluorid aus Uranpentachlorid und Fluor.

Wir haben über diese Darstellungsweise des Uranhexafluorids bereits früher schon kurz berichtet.¹ Die Unsicherheit in der Ausbeute veranlaßte uns, das Verfahren erneut durchzuarbeiten.

Zunächst fand sich schon bei der Darstellung des Fluors ein erheblicher Mifsstand. In dem Moissanschen Apparate treten gelegentlich kleine Verpuffungen auf, welche die Zerstäubung von etwas Natriumfluorid veranlassen, das zur Entfernung der vom Fluor mitgerissenen Flußsäure verwendet wird; gelangt dieses in das Platinrohr, in dem das Uranpentachlorid fluoriert wird, so bindet es daselbst das entstehende Uranhexafluorid in Form einer sehr beständigen Doppelverbindung. Wir konnten diesem Mifsstand begegnen, indem wir in die Apparatur hinter den das Natriumfluorid enthaltenden Röhrchen noch eine leere vertikale Kupfervorlage als Staubfang einschalteten. — Die Ausbeuten waren danach gleichmäßiger, aber trotzdem noch nicht immer befriedigend.

Eine weitere Verbesserung erzielten wir durch starke Kühlung des Pentachlorids während der Fluorierung. Wir gingen von der Ansicht aus, daß die schlechten Ausbeuten vor allem durch die Unbeständigkeit des Uranpentachlorids bedingt waren, das unter der Wirkung der Reaktionswärme während der Fluorierung teilweise in Chlor und Urantetrachlorid zerfiel, woraus aus dem letzteren das sehr beständige Urantetrafluorid entstand.

Wir verfahren nunmehr wie folgt: Über dem vorderen, das Uranpentachlorid (ca. 3 g) enthaltenden Teile eines 60 cm langen, 1 cm weiten, am Ende auf 0.3 cm verjüngten Platinrohres wird ein

¹ RUFF und HEINZELMANN, *Ber.* **42**, 495.

etwa 20 cm langer Kühler angebracht, welcher während der Fluorierung des Pentachlorids mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung auf -40 bis -50° gehalten wird. Hinter diesem befindet sich auf demselben Rohr noch ein zweiter, etwa 30 cm langer Kühler mit einer ebensolchen Kältemischung, welcher zu verhindern hat, daß das äußerst leicht flüchtige Uranhexafluorid zu früh in die nun folgende, an das verjüngte Ende angeschlossene, auf -78° gekühlte Glasvorlage gelangen kann, in der es mit dem Glase reagieren würde. Die Glasvorlage¹ ist gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch ein Trockenrohr mit geschmolzenem Kaliumfluorid geschützt. Sie gestattet auch, den Verlauf des Prozesses zu verfolgen.

In der Vorlage sammelt sich nämlich allmählich alles Chlor, welches aus dem Pentachlorid durch Fluor verdrängt worden ist, als hellgelbe Flüssigkeit an; das Ende der Reaktion gibt sich dann daran zu erkennen, daß die Menge der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt; dies ist nach etwa einer Stunde der Fall, wenn der Fluorapparat mit etwa 4 Amp. betrieben wird.

Um das gebildete Hexafluorid nunmehr vom Tetrafluorid zu trennen, läßt man nach Entfernung der Kühler das Platinrohr zunächst Zimmertemperatur annehmen. Dann wird das weitere Ende des Rohres mit einem passenden, zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen verschlossen; über das verjüngte Ende des Platinrohres wird ein Platinkniestück geschoben, dessen einer, etwa 8 cm langer Schenkel dicht hinter seiner Biegung einen Kupferstopfen trägt, der in eine etwa 15 cm lange, röhrenförmige, absolut trockene Glasvorlage mit seitlichem Ansatz paßt, mit dem sie an eine gut wirkende Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschaltung einer Glasrohrfeder angedichtet werden kann. Der Wasserdampf der Pumpe wird durch einen großen Trockenturm, beschickt mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd, von dem Fluorid ferngehalten. — Sämtliche Dichtungen werden am besten mit braunem Siegellack (sog. Packlack) hergestellt; Marineleim hat sich gegen flüchtige Fluoride als unbrauchbar erwiesen.

Nun destilliert man das Uranhexafluorid in die Glasvorlage: Über die am Ende des Platinrohres angebrachte Glasspitze wird ein Stück Schlauch mit Quetschhahn gezogen und die Glasspitze dann abgebrochen. Nun taucht man die Glasvorlage etwa 3 cm hoch in flüssige Luft und fängt an, zu evakuieren. Ist ein Vakuum

¹ *Z. anorg. Chem.* 52, 261 (mit Fig. 27).

von etwa 15 mm erreicht, so läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Schraubenquetschhahnes einen langsamen, durch Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Luftstrom eintreten — etwa 100 Blasen in der Minute — dessen Geschwindigkeit man an einem kleinen, hinter diesem Trockenrohr angebrachten Blasenähler mit konzentrierter Schwefelsäure verfolgt. Die Destillation beginnt sofort. Es scheidet sich in der Vorlage neben etwas gelb gefärbtem, festem Chlor das Uranhexafluorid als kristallinisches Sublimat ab. Zweckmäßig unterstützt man die Destillation durch gelindes Erwärmen des Platinrohres, besonders an der Stelle, wo die fluorierte Substanz liegt und an dem Platinkniestück, welches sich erfahrungsgemäß gern mit Hexafluorid verstopft.

Erscheint nach etwa 30 Minuten die Sublimation beendet, so wird der Hahn nach der Luftpumpe abgesperrt und die flüssige Luft unter der Vorlage durch eine bereit gehaltene Alkohol-Kohlensäuremischung von -33° ersetzt. Die Geschwindigkeit des eingesaugten Luftstromes wird nun verdoppelt, noch einmal ganz kurz gepumpt, um Spuren von Chlor und Siliciumtetrafluorid zu entfernen, und dann so viel Luft eingelassen, bis sich der Druck in der Apparatur ausgeglichen hat. Gleichzeitig entfernt man die Kältemischung, bringt die Vorlage rasch auf Zimmertemperatur und kann sie jetzt an ihren Siegelstellen von der Apparatur lösen, um den Inhalt in tarierte Platinröhrchen (etwa von der Form sog. Wägeröhrchen) mit gut passenden, blanken, massiven Kupferstopfen abzufüllen. Dieses Umfüllen geschieht am raschesten und einfachsten mittels auf die Platinröhrchen aufgesetzter, etwa 12 mm weiter, 60 mm langer, an einem Ende trichterartig verjüngter Glasrohre, in die man die Vorlage beim Neigen ziemlich tief einsenken kann und somit der feuchten Luft den Zutritt erschwert. Zieht man noch über Kupferstopfen und Platinröhrchen ein Stück fest anliegenden Gummischlauches, so läßt sich die Substanz in einem Eisschrank einige Tage aufbewahren, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, das Substanzröhrchen in ein weites, mit Chlorcalcium gefülltes Reagensglas zu stecken.

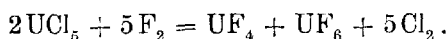
Hat man die Vorlage zu stark gekühlt, so findet sich in dem Zuleitungsrohr noch festes Hexafluorid; läßt sich dies nach der Ausbeute vermuten, so wiederholt man die Destillation ein zweites Mal und erwärmt dabei ganz leicht das Zuleitungsrohr zur Vorlage.

Im Platinrohr verbleibt als Rückstand rein smaragdgrünes Uran-tetrafluorid, welches bei richtigem Arbeiten völlig frei von Chlor

und 6 wertigem Uran ist. Der Rückstand wurde bei einigen gelungenen Versuchen gewogen, um einen Einblick in die Reaktionsgleichung zu erhalten.

	I	II	I	II
Angew. UCl_5	1.80 g	1.70 g	berechnet	
Gewonn. UF_6	0.65 g	0.65 g	0.76 g	0.72 g
Rückst. UF_4	0.70 g	0.65 g	0.68 g	0.65 g
Ausbeute UF_6	36 %	38 %	42.4 %	

Den Zahlen entspricht die Reaktionsgleichung:



Zur Analyse wurde das frisch destillierte Fluorid, nachdem der untere Teil des es enthaltenden Röhrchens einen Augenblick in flüssiger Luft abgekühlt war, unter einem oben mit Gummischlauch und Quetschbahn verschlossenen Platintrichterchen in das in einer Platinschale befindliche Wasser eingetragen in der Weise, daß man die ziemlich fest an den Wandungen des Platinröhrchens haftende Substanz sich langsam mit Wasserdampf sättigen liefs; dann konnte ein Nachspülen mit Wasser keine heftige Reaktion mit dem Fluorid mehr verursachen, wodurch evtl. Fluorverlust hätte eintreten können. Nach Zugabe von Ammoniak fiel aus dieser Lösung Ammoniumuranat zusammen mit etwas Kieselsäure (aus dem Glase) aus, das geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit dieser abgeraucht wurde, um dann nach Aufnahme mit etwas verdünnter Säure und Filtration seiner Lösung in üblicher Weise als Uranylsulfid¹ gefällt und als Urandioxyd zur Wägung gebracht zu werden. Diese Operation wurde zur Erzielung von Gewichtskonstanz nochmals wiederholt. Aus dem Filtrat von Ammoniumuranat wurde das Fluor als Calciumfluorid gefällt und als solches direkt gewogen.²

Das Ergebnis der Analysen³ war folgendes:

g Substanz	0.8655	0.6664	0.1470	0.1564	berechnet
ergaben UO_2	0.6691	—	0.1132	0.1208	für
„ CaF_2	0.3656	0.4366	0.0948	0.1013	UF_6
% U	68.2	—	67.9	68.1	67.6
% F	31.8	31.9	31.4	31.5	32.4
	100.0	—	99.3	99.6	100.0

¹ Cl. ZIMMERMANN, *Ann. Chem. u. Phys.* **232** (1886), 287.

² Genau nach TREADWELL, *Lehrb. f. anal. Chem.* 1905, 2.

³ Die beiden ersten Analysen haben wir schon in unserer früheren Mitteilung gebracht.

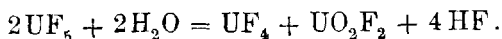
2. Uranhexafluorid aus Uranpentachlorid und Fluorwasserstoff.

Um die Anwendung des kostspieligen Fluors umgehen zu können, wurde versucht, Uranhexafluorid durch Einwirkung wasserfreier Flußsäure auf Uranpentachlorid herzustellen.

Einige Gramm Uranpentachlorid wurden in ein längeres, unten geschlossenes Platinrohr gegeben, und darauf wurde bei -50° wasserfreie Flußsäure in mehrfachem Überschuß verdichtet; die Flußsäure wurde durch ein Kupferrohr zugeleitet. Nun wurde über das obere Ende des Platinrohres ein ausen mit Filz isolierter Glaskühler geschoben, welcher eine Alkohol-Kohlensäure-Kältemischung von ca. -70° enthielt. So wirkte der obere Teil des Platinrohres als Rückfluskkühler, wenn die Flußsäure im unteren Teil mäfsig erwärmt wurde. Es war infolgedessen möglich, in diesem Rohr die Substanz längere Zeit mit siedender, wasserfreier Flußsäure bei $+20^{\circ}$ in Berührung zu halten und alles Chlor als Chlorwasserstoff zu entfernen. Bei Zimmertemperatur wurden dann der Überschuß an Flußsäure und die letzten Reste des Chlorwasserstoffs durch trockene Kohlensäure verdrängt, worauf der Rückstand rasch in ein beiderseits offenes Platinrohr umgefüllt wurde, welches zusammen mit einem Thermometer in einem weiten Porzellanrohr steckte. Beim Erhitzen des Rückstands im Kohlensäurestrom ging zunächst noch viel Flußsäure fort; jedoch konnte in den sauren Dämpfen bis 250° noch kein Uranhexafluorid nachgewiesen werden (Ferrocyankaliumreaktion). Erst bei etwa 300° traten weisse Nebel auf, welche Uranhexafluorid enthielten, und bei 400° ging Uranhexafluorid neben noch immer ziemlich reichlichen Mengen von Fluorwasserstoff in solcher Menge über, dafs sich für kurze Zeit in einem vorgehaltenen Glasröhrchen die charakteristischen Krystalle des Uranhexafluorids absetzten, die wegen ihres Flußsäuregehaltes jedoch sehr bald mit dem Glase reagierten und verschwanden. Der Rückstand im Platinrohr bestand aus Urantetrafluorid, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, war frei von Chlor und enthielt nur noch Spuren von sechswertigem Uran.

Das erste Reaktionsprodukt zwischen Uranpentachlorid und wasserfreier Flußsäure ist also eine Fluorwasserstoffverbindung des Uranpentafluorids, das wahrscheinlich ähnlich binär konstituiert sein dürfte, wie wir dies oben für das Uranpentachlorid angenommen haben; es stellt ein graues bis hellgraugrünes Pulver dar, welches unter Wasseraufnahme an der Luft langsam grün wird, dabei sauer

reagiert und eine Glasunterlage stark angreift; die Reaktion entspricht der Gleichung:



Da eine einfache Trennung des Fluorwasserstoffs vom Uranhexafluorid wenig aussichtsreich erschien, haben wir unsere Bemühungen, auf diesem Wege zu einem Uranhexafluorid zu gelangen, bald eingestellt.

Es mag hier noch ein anderer Versuch, Uranhexafluorid darzustellen, Erwähnung finden. Er wurde in der Weise ausgeführt, daß Fluor in eine Suspension von Uranpentachlorid in flüssigem Chlor längere Zeit, etwa 1 Stde., eingeleitet wurde. Merkwürdigerweise wurde hierbei gar kein Uranhexafluorid gebildet. Die Ursache mag zum Teil in der geringen Löslichkeit des Uranpentachlorids und des Fluors in flüssigem Chlor zu suchen sein, zum Teil aber auch darin, daß bei der tiefen Temperatur des siedenden Chlors die Reaktionsgeschwindigkeit eine viel zu geringe ist, als daß sich bemerkenswerte Mengen des Uranfluorids hätten bilden können.

3. Uranhexafluorid aus Uran bzw. Urancarbid und elementarem Fluor mit Chlor als Katalysator.

Als Ausgangsmaterial benutzen wir Urancarbid, UC_2 , das in dem von RUFF¹ beschriebenen Vakuumofen aus Urandioxyd und Zuckerkohle in berechneten Mengen leicht erschmolzen werden kann. Wir verwenden Urandioxyd, da das Uranoxyduloxyd, U_3O_8 , beim Niederschmelzen zu sehr sprüht und gewinnen das Dioxyd durch einfache Reduktion des letzteren mit Wasserstoff bei Rotglut.

Das Carbid schmilzt bei 2425° ; wir steigern die Temperatur des Ofens deshalb langsam bis auf 2450° und lassen den Ofen, sobald diese Temperatur erreicht ist, erkalten. Das von uns hergestellte Carbid ist im Gegensatz zu den jüngst von LEBEAU gemachten Angaben fast graphitfrei und liefert bei der Analyse, die hinsichtlich der Kohlenstoffbestimmung wie eine gewöhnliche Elementaranalyse ausgeführt werden kann, folgende Zahlen:²

¹ OTTO RUFF, *Ber.* 43, 1564.

² Der eine von uns wird über diese Versuche, die einen Teil einer größeren Untersuchung über das Uran und die Urancarbide bilden, noch ausführlicher berichten.

0.2030 g Substanz ergaben 0.0716 g CO₂ und
 0.2489 g „ „ 0.0859 g CO₂.

Für UC₂ berechnet 9.12% C, gefunden 9.4%.

An die kupferne Staubfangvorlage der Fluorapparatur (s. u. 1.) schließt sich ein kleines Glasgefäß mit Zu- und Ableitungsrohr, etwa ein Blasenähler an, welcher 1—2 cm völlig trockenen verflüssigten Chlors enthält und sich während der Dauer des Versuches in einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung von -78° befindet. Es ist zu vermeiden, daß das Fluorzuleitungsrohr unter das Niveau des flüssigen Chlors taucht, da sonst bei einem gelegentlichen Zurücksaugen des Fluorapparates das Chlor unliebsame Störungen verursachen kann. An diesen Chlorbehälter schließt sich das schon unter 1. beschriebene 60 cm lange Platinrohr, welches jetzt jedoch nur an seinem hinteren verjüngten Ende einen Kohlensäurekühler (ca. -70°) trägt. Ziemlich im vorderen Teile des Rohres befindet sich das die Substanz enthaltende Schiffchen aus Porzellan, welches etwa 12 cm lang ist und bis ungefähr 2 g metallisches Uranpulver fassen kann. Es ist notwendig, die Substanz in ein Porzellanschiffchen zu füllen, da das Platinrohr bei der hohen Reaktionstemperatur des Urans durch Fluor angegriffen würde. Ein solches Schiffchen wird von Fluor kaum angegriffen; denn ein bei drei Versuchen gebrauchtes zeigte nur ganz geringe Mattierung der Glasur. An das Platinrohr schließt sich eine Glasvorlage in Kältemischung von -78° und ein Trockenrohr mit geschmolzenem Kaliumfluorid in der schon bei der Fluorierung des Uranpentachlorids beschriebenen Weise an.

Die Reaktion selbst wird folgenderweise geleitet:

Entwickelt der Fluorapparat einen kräftigen Fluorstrom, was an der Selbstentzündung von etwas Silicium oder Benzol erkannt werden kann, dann wird das Gefäß mit verflüssigtem Chlor und hieran anschließend das Platinrohr mit der übrigen, bereits beschriebenen Apparatur angedichtet. Nachdem der Kühler und die Glasvorlage mit Alkoholkohlensäure gekühlt sind, wird durch mäßiges Erwärmen derjenigen Stelle des Platinrohres, an welcher sich das vordere Ende des Porzellanschiffchens befindet, die Reaktion eingeleitet. Hat man vorher die Länge des Schiffchens auf dem Platinrohr markiert, so kann man deutlich an dem langsamen Fortschreiten der ziemlich intensiven Wärmeentwicklung das Ende der Reaktion erkennen. Bei etwa 1.8 g Uran und einer Stromstärke von $3\frac{1}{2}$ bis 4 Amp. im Fluorentwickler tritt dieser Endpunkt deut-

lich nach etwa $\frac{3}{4}$ Stde. ein; zur Sicherheit wird dann aber noch etwa 10 Minuten länger unter ständigem Erwärmen des Schiffchens Fluor entwickelt. Zeigt das Platinrohr nach dem Erkalten beim Abfühlen mit der Hand keine wärmeren Stellen mehr, so ist alles Uran verbraucht und die Reaktion vollendet. Die Entfernung des gebildeten Hexafluorids aus dem Platinrohr geschieht nunmehr in der schon unter 1. beschriebenen Weise. Im Porzellanschiffchen hinterbleibt kein Rückstand; der im Ausgangsmaterial vorhandene Kohlenstoff wird zugleich mit dem Uran zu Fluorid verbrannt. Nach diesem Verfahren werden annähernd quantitative Ausbeuten erzielt; geringe kaum vermeidliche Verluste treten nur beim Umfüllen aus der Glasvorlage in die Platinröhrchen ein.

Es ergaben:

1.33 g 92% Urans, 1.50 g UF_6 = 85% Ausbeute.
 1.80 g 92 „ „ 2.25 g UF_6 = 94 „ „

4. Die Eigenschaften des Uranhexafluorids.

Die Dampfdichte.

Die Bestimmung geschah nach V. MEYER: Ein Dampfdichtebestimmungskolben aus Platin von etwa 150 ccm Inhalt war an ein genau passendes Glasrohr mit Fallvorrichtung und Gasableitungsrohr mittels eng anliegenden Gummischlauches angedichtet. Diese Dichtungsstelle wurde durch eine herumgelegte, von Wasser durchflossene Bleirohrschlange gekühlt und ragte aus dem Heizbade etwas heraus. Die Fallvorrichtung bestand aus einem oben mit Gummistopfen verschlossenen Glasröhrchen, welches unten durch eine Arretierung verschlossen gehalten werden konnte; diese Vorrichtung mit Arretierung wurde mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens auf den Apparat in üblicher Weise aufgesetzt. Als Heizbad diente siedender Schwefel (448°). Sobald der Kolben konstante Temperatur angenommen hatte, wurde das unmittelbar vorher mit der frisch destillierten Substanz beschickte und gewogene Platinfallröhrchen in das durch die Arretierung noch verschlossene Glasröhrchen geworfen. Nachdem noch kurze Zeit die Konstanz der Einstellung des Apparates kontrolliert worden war, liefs man das Platinröhrchen in den Kolben fallen; die Luftverdrängung begann sofort und hörte nach kurzer Zeit plötzlich auf. Bei einem Blindversuch wurde die durch das leere Platinfallröhrchen entstehende

Luftmenge ermittelt, da Platin in der Kälte bekanntlich merkliche Luftmengen auf sich zu verdichten imstande ist. Diese Luftmenge betrug (korr.) 0.26 ccm, welcher Wert unten bei der Berechnung des Molekulargewichtes von dem auf 0° und 760 mm reduzierten Luftvolumen abgezogen worden ist.

Das Ergebnis zweier Bestimmungen ist folgendes: 1. Barom. (0° red.): 758.1 mm; verdrängtes Luftvolumen bei 18° 5.82 ccm; ab-
zuziehende Wassersäule 340 mm = 25.1 mg Hg; angewendete Sub-
stanz = 0.0715 g; Wassertension = 15.0 mm Hg; daraus berechnet
sich V_0 zu $5.16 - 0.26 = 4.90$ ccm.

Somit ist die Dampfdichte bezogen auf Luft 11.31 und be-
zogen auf Sauerstoff (32) gleich 327.

2. Barom. (0° red.): 763.0 mm; verdrängtes Luftvolumen bei
17° 7.06 ccm; abzuziehende Wassersäule 319 mm = 23.6 mm Hg;
angewendete Substanz = 0.0945 g; Wassertension = 14.9 mm Hg;
daraus berechnet sich V_0 zu $6.32 - 0.26 = 6.06$ ccm.

Somit ist die Dampfdichte, bezogen auf Luft 12.06 und be-
zogen auf Sauerstoff 349.

Im Mittel finden wir also:

Dampfdichte = 11.7 (berechnet 12.16).

Molekulargewicht = 338 (berechnet 352.8).

Der Uranhexafluoriddampf besteht hiernach bei 448° aus ein-
zelnen Molekülen UF_6 .

Der Dampfdruck und die Verdampfungswärme.

Die Bestimmung des Dampfdruckes stiefs anfangs auf große Schwierigkeiten, da der Uranhexafluoriddampf nicht nur mit allen in Erwägung gezogenen Sperrflüssigkeiten, sondern auch mit größeren Glasflächen derartig reagierte, daß eine auch nur angenäherte Bestimmung unmöglich erschien. Auch scheiterten die Versuche anfangs daran, daß wir sie nur mit sehr geringen Substanzmengen, Bruch-
teilen eines Grammes, ausführen konnten, da uns das Verfahren der Gewinnung größerer Uranhexafluoridmengen durch Fluorierung des Metalls erst später bekannt wurde.

Wegen unzureichender Substanzmengen versagte vor allem ein Versuch, den Dampfdruck des Uranhexafluorids dynamisch zu er-
mitteln: Luft wurde langsam durch ein längeres Platinröhrchen ge-
trieben, das Uranhexafluorid enthielt; die aus dem Röhrchen aus-
tretende Luft wurde aufgefangen und analysiert.

Zum Ziele führte uns das von SMITH und MENZIES¹ jüngst mitgeteilte Verfahren der Siedepunktsbestimmung. Dies Verfahren gestattet, Siedepunkte, mithin also auch Dampfdrucke mit sehr kleinen Substanzmengen bei beliebigem äußerem Druck zu ermitteln. Es gründet sich darauf, daß eine Substanz, welche sich zusammen mit Luft in einem kleinen Kölbchen mit abwärts gebogenem, kapillarem Ansatz in einem Heizbad befindet, beim Erwärmen des Bades zunächst langsam in einzelnen Blasen die Luft vor sich hertreibt; ist der Siedepunkt aber erreicht, resp. etwas überschritten, so treten die Blasen, jetzt aus dem Dampf der Substanz bestehend, in rascher Folge nacheinander aus. Läßt man nun das Heizbad sich wieder etwas abkühlen, so treten bei einer bestimmten Temperatur weder Blasen aus der Kapillare aus, noch wird auch Flüssigkeit in dieselbe eingesaugt. Der Dampf hält dem äußeren Atmosphärendruck, vermehrt um den Druck der Heizflüssigkeitssäule das Gleichgewicht und stellt somit den Siedepunkt bei der in diesem Moment abgelesenen Temperatur für den um den Druck der Heizflüssigkeitssäule vermehrten Barometerstand dar.

Die Substanz wurde in ein Kölbchen gefüllt, welches aus einem etwa 6 cm langen, 3 mm weiten, in der Mitte etwas verengten Glasröhrchen bestand; an dem einen Ende war eine gleich an der Ansatzstelle scharf umgebogene 1 mm weite, 6 cm lange Kapillare angeblasen. Durch das andere offene Ende des Glasröhrchens wurde etwa 0.1 g Hexafluorid eingebracht und dann die Verengung mit einer sehr kleinen Gebläseflamme rasch abgeschmolzen, indem dabei die dicht über der Umbiegung der Kapillare liegende Substanz durch einen Wattebausch mit etwas flüssiger Luft gekühlt und so vor dem Verdampfen bewahrt wurde. Nach dem völligen Erkalten der Schmelzstelle gelang es durch mäßiges Klopfen leicht, die Substanz in das so entstandene Kölbchen zu bringen, welches dann mit einem dünnen Draht an einem Thermometer befestigt wurde. Als Heizflüssigkeit wurde reines, trockenes Paraffinöl gewählt, welches einigermassen beständig gegen Hexafluorid ist. Die Eintauchtiefe des Kölbchens wurde von außen gemessen; nach dem Versuch wurde mit Hilfe der MOHRschen Wage die Dichte des Paraffinöles für die gefundene Temperatur ermittelt, woraus sich dann der Druck der Paraffinschicht in Millimeter Quecksilber, die dem Barometerstande zuzuzählen waren, berechnen liefs. Bei den

¹ SMITH und MENZIES, *Journ. Am. Chem. Soc.* 32, Nr. 8.

Versuchen unter vermindertem Druck befand sich das Thermometer mit Kölbchen in einem 45 mm weiten Reagenzglase mit Paraffinöl, welches mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war, dessen eine Bohrung das Thermometer trug und durch dessen andere ein Verbindungsrohr zu einer etwa 10 l fassenden und mit einem Quecksilbermanometer versehenen leeren Standflasche führte, welche zum Druckausgleich diente und durch eine Wasserstrahlpumpe vor Beginn der Dampfdruckbestimmung auf den ungefähr erforderlichen Druck evakuiert werden konnte. Das weite Reagenzrohr befand sich in einem Becherglase mit Wasser als Heizflüssigkeit; ein hierin befindlicher Rührer sorgte für gleichmäßige Temperaturverteilung.

Wenn auch bei einem Vorversuch mit Wasser als Siedeflüssigkeit die Beobachtungen tadellos scharf ausfielen, so daß in Übereinstimmung mit den Angaben der Verfasser Bestimmungen mit einer Genauigkeit noch von einigen Hundertsteln eines Grades möglich erschienen, so war gleiches doch nicht bei dem höchst reaktionsfähigen Uranhexafluorid zu erreichen, da sich die Dampfblasen sofort bei ihrem Austritt aus der Kapillare mit einem zähen dunklen Häutchen überzogen, das durch Anhaften am Glase die Beobachtungen erschwerte; jedoch konnten die Blasen meist durch lindes Klopfen zum Aufsteigen gebracht werden. Bei den Versuchen unter vermindertem Druck dürften die Thermometerablesungen daher mit einem Fehler von etwa 0.5° behaftet sein. Der Wert für Atmosphärendruck ist allerdings wesentlich genauer, denn er wurde dreimal mit derselben Temperatur wiedergefunden.

Es wurden die folgenden Siedetemperaturen beobachtet:

Grad Celsius:	Druck mm Hg:	log des Druckes:
56.2 ⁰	764.6	2.8834
48 ⁰	521.2	2.7169
45 ⁰	410.1	2.6129
41 ⁰	406.1	2.6086
37 ⁰	298.2	2.4745
(69.2 = F)	(1490)	(3.173)

Trägt man die Logarithmen der Drucke als Ordinaten, die Temperaturen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine fast gerade Linie, aus der sich durch Extrapolation

für 0° ein Dampfdruck von 48 mm,
 „ 20° „ „ „ 129 „
 „ 56° „ „ „ 760 „

herleiten läßt. Der Verlauf der logarithmischen Dampfdruckkurve entspricht den Voraussetzungen der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung:

$$\lambda = T \frac{dT}{dp} (V_1 - V_2),$$

in der λ die molekulare Verdampfungswärme bezeichnet. Setzt man in dieser Gleichung unter Vernachlässigung von V_2 (für den festen Körper) für $V_1 = \frac{RT}{p}$, so ist

$$d \ln p = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

die Gleichung einer geraden Linie.

Man erhält hieraus durch Integration:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ und } \lambda = 2.3 \cdot R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Setzen wir in diese Gleichung unsere Werte ein, so erhalten wir:

Temperatur:	Molek. Verdampft. Wärme:	Verdampft. Wärme für 1 g UF_6 :
37—42° C	9420 cal	26.7 cal
42—47° C	10200 „	28.9 „
47—52° C	10330 „	29.4 „
52—57° C	10550 „	29.9 „

Die mittlere Verdampfungswärme des Uranhexafluorids beträgt somit zwischen 42—57°.

$$\begin{array}{l} 29.4 \text{ cal für 1 g } \text{UF}_6, \\ 10360 \text{ „ „ 1 Mol.} \end{array}$$

Der Schmelzpunkt.

Das Uranhexafluorid zeigt in Bezug auf seinen Schmelzpunkt das gleiche Verhalten wie z. B. Kohlendioxyd, bei welchem der Siedepunkt tiefer liegt als der Schmelzpunkt. Ebenso wie bei diesem ist der Dampfdruck des Uranhexafluorids beim Schmelzpunkt, also über der Phase festflüssig, schon größer als eine Atmosphäre.

Aus diesem Grunde war es notwendig, den Schmelzpunkt im geschlossenen, beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen zu ermitteln. Es war dies angängig, da der Schmelzpunkt eines festen Körpers durch mäßige Druckerhöhung nicht wesentlich beeinflusst wird.

Bei zwei Versuchen wurde das Einsetzen des Schmelzens scharf

bei 69.2° (korr.) beobachtet. Bei 69.5° war Uranhexafluorid zu einem klaren, kaum gelblich gefärbten Liquidum geschmolzen, welches beim Abkühlen wieder kristallinisch erstarrte.

Durch Extrapolation aus der Dampfdruckkurve ergibt sich der Dampfdruck des Uranhexafluorids bei seinem Schmelzpunkt, 69.5° zu 1490 mm, d. h. ∞ 2 Atm.

Das spezifische Gewicht.

Die Ermittlung der Dichte des Uranhexafluorids scheiterte anfänglich an der Schwierigkeit, eine geeignete Flüssigkeit zur pyknometrischen Bestimmung zu finden, in welcher das überaus reaktionsfähige Fluorid unlöslich und hinreichend beständig war; sie liefs sich wegen des zu hohen Dampfdruckes auch nicht in einem Volumeter (nach Kopp und Sax) erreichen. In Ermangelung von etwas besserem verwendeten wir schliesslich als Sperrflüssigkeit Schwefelkohlenstoff, mit dem das Fluorid nur langsam reagierte und suchten durch möglichst weitgehende Verringerung der angreifbaren Oberfläche des Fluorids und rasches Arbeiten auch die Bedeutung dieser Fehlerquelle noch möglichst zu verringern.

Als Pyknometer diente ein 15 cm langes, 0.3 cm weites, unten geschlossenes Glasröhrchen, welches auf einem Streifen Millimeterpapier befestigt war; dieses Röhrchen war etwa zur Hälfte mit trockenem Schwefelkohlenstoff gefüllt, dessen Meniskus an dem Millimeterpapier abgelesen wurde. Die Substanz wurde in kompakter Form in das Pyknometer eingeführt, eingeschmolzen in ein dünnwandiges ca. 3 cm langes Glasröhrchen, welches leicht in das Pyknometer hineingleiten konnte. Das Röhrchen mit Substanz wurde wie folgt hergestellt: Ein 6 cm langes Röhrchen wurde zu Dreivierteln mit Hexafluorid gefüllt, zugeschmolzen und in heifses Wasser eingetaucht. Die Substanz schmolz hierbei sofort zusammen. Durch Klopfen wurden die Luftblasen nach oben getrieben; nach dem Erkalten wurde der die erstarrte Substanz enthaltende Teil dicht unter dem Meniskus abgesprengt und in einem Wägeröhrchen gewogen.

Liefs man nun diesen Teil in das Röhrchen mit Schwefelkohlenstoff fallen, so zeigte das Steigen desselben das Volumen von Röhrchen und Substanz an. Das Volumen des Röhrchens ohne Hexafluorid wurde nach Herauslösen des Fluorids auf dieselbe Weise mit Tetrachloräthan (symm.) ermittelt. Das Pyknometer ebenso wie das die Substanz enthaltende Röhrchen wurden nach dem Versuch durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert.

Das Ergebnis der Versuche war folgendes:

0.3862 g UF_6 verdrängten 1.42 Teilstriche = 0.1749 ccm (9.53 Teilstriche entsprachen 15.913 g = 1.1735 ccm Hg). Das leere Substanzglasröhrchen verdrängte 0.75 Teilstriche = 0.0923 ccm; Temperatur 20.7°; also Volum des Hexafluorids 0.0826 ccm, und somit

$$D_{20.7} = 4.68.$$

Das Molekularvolumen des Uranhexafluorids berechnet sich aus dieser Zahl zu: $\frac{452.8}{4.68} = 75.4$.

Das Atomvolumen des elementaren Urans berechnet sich aus dem Urantetrabromid zu 12.74 und ist nach ZIMMERMANN (l. c.) = 12.76 für das Metall.

Unter der Voraussetzung, daß das Atomvolumen des Urans auch im Hexafluorid 12.76 beträgt, ist dann das Atomvolumen des Fluors in dieser Verbindung = 10.42 ($6 \cdot 10.42 + 12.76 = 75.4$).

Beim Antimonpentafluorid berechnet sich das Atomvolumen des Fluors in derselben Weise zu 10.7,¹ bei dem festen Titan-tetrafluorid zu 9.0¹, beim Antimontrifluorid zu 7.3,¹ während beim Aluminiumfluorid und Zinntetrafluorid das Atomvolumen des Fluors nur 5.6, also nur etwa die Hälfte der obengenannten Werte beträgt. Die Untersuchungen über die bis jetzt dargestellten und beschriebenen Fluoride weisen aber noch zu große Lücken auf, als daß es möglich wäre, die Gründe für die Verschiedenheit dieser Werte des Fluor-Atomvolumens befriedigend zu diskutieren.

Aussehen sowie Verhalten gegen Lösungsmittel und Verbindungen.

Das Uranhexafluorid bildet an der Luft stark rauchende, glänzende, farblose, bis schwach gelbliche, offenbar monokline Kristalle, die im polarisierten Licht schwache Doppelbrechung und schiefe neben gerader Auslöschung zeigen. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich mit gelblich grüner Farbe in Wasser (Uranylfluorid); seine wässrige Lösung entfärbt nicht Kaliumpermanganat, mit Ammoniak fällt daraus Ammoniumuranat.

Bemerkenswert ist seine außerordentliche Reaktionsfähigkeit.

Mit Glas reagiert es bei Gegenwart schon von Spuren Wasser, das wohl katalytisch wirkt, Siliciumtetrafluorid und ein Uranoxyfluorid bildend.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 673.

Mit trockenem Benzol entwickelt es unter Zischen Fluorwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung einer Uranverbindung, die mit verdünnten Säuren Wasserstoff entwickelt; ebenso verhalten sich Toluol und Xylol.

Mit Alkohol oder Äther erfolgt lebhaftere Reaktion, wieder unter Entwicklung von Flußsäure und Abscheidung von gelbem Uranylfluorid.

In Schwefelkohlenstoff ist UF_6 fast unlöslich; doch reagiert es mit trockenem CS_2 langsam, indem es sich oberflächlich grün färbt, daselbst in UF_4 übergehend. Mit feuchtem CS_2 bildet sich in ziemlich heftiger Reaktion ein an Schwefelchlorür erinnerndes, übelriechendes Gas, welches mit dem aus UF_6 und S entstehenden (s. u.) identisch sein dürfte.

In Paraffinöl ist UF_6 unlöslich; doch wird es langsam unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt.

In Tetrachloraethan (symm.), Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ist UF_6 löslich. Beim Lösen in Chloroform tritt zunächst eine Rotfärbung der Lösung auf, die aber rasch wieder verschwindet; die Lösungen trüben sich nach kurzer Zeit, selbst beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhrchen.

Auch in Nitrobenzol ist UF_6 mit dunkelrotbrauner Farbe löslich. Die Lösung raucht schwach an der Luft.

Das beste Lösungsmittel für UF_6 scheint demnach Tetrachloräthan zu sein.

Stickoxyd färbt die gelbe Lösung des UF_6 in Tetrachloräthan blaugrün; Kohlenoxyd ist ohne Wirkung.

Ammoniakgas färbt die Lösung grün und gleichzeitig scheidet sich eine flockige Substanz aus, welche vierwertiges Uran (entfärbt KMnO_4 , keine Reaktion mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), Fluor und Ammoniak enthält und, im Gegensatz zu Urantetrafluorid leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure ist.

Arsenrichlorid fällt aus der Tetrachloräthanlösung einen rostbraunen Niederschlag, löslich im Überschufs des Fällungsmittels.

Verhalten gegen einige Elemente.

In einem Glasröhrchen wurden geringe Mengen der einzelnen Elemente in Zwischenräumen von einigen Zentimetern verteilt — und zwar in der Weise, daß diejenigen Elemente, bei denen flüchtige Fluoride zu erwarten standen, am Schlufs lagen. Im vorderen Teil des Röhrchens

befand sich etwas Uranhexafluorid, das bei Zimmertemperatur mittels eines getrockneten Stickstoffstromes über die einzelnen Elemente weg geführt wurde.

Platin und Gold reagierten weder in der Kälte noch in der Wärme erheblich; nur ersteres lief beim Erhitzen schwach bräunlich an.

Quecksilber überzog sich schon in der Kälte mit einer dicken grauen Haut. Es haftete dann an den Glaswänden der Apparate und erwies sich infolgedessen als Absperrflüssigkeit für Uranhexafluorid gänzlich ungeeignet.

Kupfer und Silber wurden erst beim Erwärmen schwach angegriffen; stärker reagierten beim Erhitzen Blei, welches schon in der Kälte seinen Metallglanz verlor, Zinn, Zink, Eisen und Aluminium. Mit Ausnahme der beiden letzteren, die sich weißgrün überzogen, bedeckten sich dabei alle mit einer rein grünen Schicht von Urantetrafluorid.

Natrium bedeckte sich mit weißer Haut und reagierte beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Silicium, Arsen und amorpher Kohlenstoff reduzierten das Gas beim Erhitzen zu UF_4 unter Bildung von SiF_4 bzw. AsF_3 , das in Nebeln auftrat, und CF_4 (?).

Phosphor reagierte schon in der Kälte ähnlich; das sich bildende Fluorid zog wie beim Arsen als weißer Rauch weg.

Jod zeigte weder in der Kälte noch in der Wärme eine sichtbare Reaktion.

Gegen trockene Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Chlor war UF_6 völlig beständig. Verflüssigtes Chlor löste UF_6 ebenso wie Brom in beträchtlichen Mengen auf.

Wasserstoff reduzierte das UF_6 schon in der Kälte sofort zu UF_4 unter Fluorwasserstoffbildung.

Besonderes Interesse hatte für uns schließlich noch die Reaktion des Uranhexafluorids mit Schwefel:

Schwefel bildete US_2 und UF_4 ; gleichzeitig entstand ein farbloses, ähnlich unangenehm wie Schwefelchlorür riechendes Gas. Um dies in größeren Mengen zu erhalten, wurde Uranhexafluorid mit einem Überschufs von Schwefel in ein Glasrohr gebracht; dieses wurde unter Abkühlen in flüssiger Luft evakuiert und zugeschmolzen. Erhitzte man es nun auf 200° , so färbte sich sein Inhalt dunkel. Aus dem Rohr liefs sich dann, nach dem Abkühlen in flüssiger Luft

und Öffnen, durch Abpumpen ein farbloses Gas gewinnen, welches sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage zu einer weissen pulverigen Masse kondensieren liess. Bei -135° schmolz diese Masse zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei etwa -40° siedete.

Die Analyse führte zu keinen einwandfreien Zahlen, wenn sie auch wahrscheinlich machte, dass hier ein neues Schwefelfluorid entstanden war.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung über die chemische und physikalische Natur dieses Gases, dessen Auftreten wir auch schon bei anderer Gelegenheit beobachteten, ist der eine von uns noch beschäftigt.

Zusammenfassung.

Das Uranhexafluorid entsteht neben einer äquimolekularen Menge Urantetrafluorid und Chlor aus Fluor und Uranpentachlorid, neben einer ebensolchen Menge Urantetrafluorid und Chlorwasserstoff aus Fluorwasserstoff und Uranpentachlorid. Im ersten Falle lässt sich das Uranhexafluorid in reiner Form und mit guter Ausbeute nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren gewinnen, im zweiten macht die Trennung vom Fluorwasserstoff erhebliche Schwierigkeiten.

Eine dritte Bildungsweise des Uranhexafluorids, die sich auch zur Darstellung vorzüglich eignet, ist diejenige aus Fluor und Uran bzw. Urancarbid in Gegenwart geringer Mengen Chlor. Das letztere wirkt als Katalysator der Art, dass die Bildung von Urantetrafluorid ausbleibt.

Das Uranhexafluorid ist schwach gelblich gefärbt, anscheinend monoklin kristallisiert und überaus flüchtig. Es siedet unter Atmosphärendruck bei 55° , schmilzt aber wesentlich höher, bei 69.5° , bei welcher Temperatur sein Dampfdruck schon fast 2 Atmosphären erreicht. Der Dampfdruck liess sich über ein grösseres Temperaturintervall weg bestimmen und danach auch die Verdampfungswärme des Uranhexafluorids berechnen.

Die Dampfdichte des Uranhexafluorids wurde bei 448° zu 11.7 gefunden; sie führt zu der einfachen Formel UF_6 ; der Dampf des Uranhexafluorids enthält somit das schwerste bisher bekannte Gas-molekül.

Als Lösungsmittel für das Uranhexafluorid verdienen Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Nitrobenzol Erwähnung; im übrigen aber ist das Fluorid ein überaus reaktions-

fähiger Stoff, außerordentlich empfindlich gegen Wasser und gegen Lösungs- und Reduktionsmittel aller Art, selbst gegen elementaren Wasserstoff schon in der Kälte. Sein Reduktionsprodukt ist in der Mehrzahl der untersuchten Fälle Urantetrafluorid.

Besondere Beachtung verdient die Reaktion des Uranhexafluorids mit Schwefel, die zur Bildung eines wahrscheinlich neuen Schwefelfluorids führt.

Danzig, Anorg. und elektrochem. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1911.
