

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

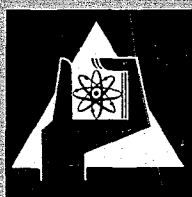
November 1966

KFK 515

Institut für Heiße Chemie

Die Verteilung einiger Kationen zwischen den unmischbaren  
flüssigen Phasen im System  $\text{AlBr}_3$ -KBr

R. v. Ammon



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**



## DIE VERTEILUNG EINIGER KATIONEN ZWISCHEN DEN UNMISCHBAREN FLÜSSIGEN PHASEN IM SYSTEM $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$

R. v. AMMON

Institut für Heiße Chemie, Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, Deutschland

(Received 17 March 1966)

**Zusammenfassung**—Das Verteilungsverhalten von 14 verschiedenen Kationen zwischen den unmischbaren flüssigen Phasen im System  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  bei  $200^\circ\text{C}$  wurde untersucht. Dabei bevorzugten die ionischen Verbindungen die polare, KBr-reiche Phase, während sich die vorwiegend kovalenten Halogenide in der  $\text{AlBr}_3$ -Phase anreichern. Der günstigste erhaltene Trennfaktor ist 126 für Cs-Zr. Andere Trennmöglichkeiten bieten sich an z.B. für Zr-Nb und Nb-Ta, wenn auch nur in mehrstufiger Durchführung. Da sich auch  $\text{UO}_2$  Pulver in  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  Schmelzen gut löst, wie für 3 verschiedene Schmelzzusammensetzungen gezeigt wird, konnten die gefundenen Verteilungskoeffizienten an den Spaltprodukten einer bestrahlten Probe bestätigt werden.

Das gute Lösungsvermögen der  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  Schmelzen im Bereich des Molverhältnisses  $K/\text{Al} < 1$  wird an einem Beispiel gezeigt, während in der äquimolaren Mischung praktisch keine Löslichkeit mehr festzustellen ist.

**Abstract**—The distribution behaviour of fourteen metal halides between the liquid immiscible phases in the system  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  was investigated at  $200^\circ\text{C}$ . Mainly ionic compounds prefer the polar, KBr-rich phase, whereas covalent-type halides are being enriched in the  $\text{AlBr}_3$  phase. The highest separation factor obtained is 126 for Cs-Zr. Other separations seem to be possible, e.g. Zr-Nb or Nb-Ta, although only with multistage methods.

Since  $\text{UO}_2$  powders are easily dissolved by molten  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$ , as has been shown with three different mixtures, the distribution coefficients previously measured could be confirmed for several fission products of an irradiated sample.

The good solvent properties of molten  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  mixtures with a molar ratio  $K/\text{Al} < 1$  were demonstrated for one example ( $\text{BaBr}_2$ ), whereas in a melt of equimolar composition solubility is practically nil.

### EINLEITUNG

DIE Verteilung von verschiedenen Ionen zwischen nicht mischbaren Salzschnmelzen war das Thema mehrerer Arbeiten in den vergangenen Jahren: KENNEDY<sup>(1)</sup> bestimmte die Verteilung von Tl-Ion zwischen geschmolzenem  $\text{AgCl}$  und  $\text{KNO}_3$  in Abhängigkeit von der Chlorionenkonzentration. ROWELL<sup>(2)</sup> erreichte eine Trennung der Seltenen Erden von den Alkalien durch Verteilung ihrer Chloride zwischen einer Chlorid- und einer Boratschnmelze, wobei er letztere als flüssigen Ionenaustauscher betrachtete. MOORE<sup>(3)</sup> schließlich schlug zur Abtrennung des Plutoniums von Spaltprodukten in metallischen Plutonium-Aluminium Kernbrennelementen Chlorierung mit Alkali-Aluminium-Doppelchlorid ( $\text{KAlCl}_4$ ) vor, sowie nachfolgende Extraktion des  $\text{PuCl}_3$  mit einer LiCl-haltigen Schnmelze. Hier handelt es sich um eine Verteilung zwischen drei flüssigen Phasen: metallischem Aluminium, Doppelchlorid und LiCl. Dieses Verfahren kann auch auf oxydische  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  Brennstoffe zur Trennung des Plutoniums vom Uran angewendet werden, wobei dann die metallische Phase entfällt.

<sup>(1)</sup> J. H. KENNEDY, *J. phys. Chem.* **65**, 1030 (1961); *ibid.* **67**, 1432 (1963).

<sup>(2)</sup> M. H. ROWELL, *Inorg. Chem.* **4**, 1802 (1965).

<sup>(3)</sup> R. H. MOORE, Deutsche Pat. Nr. 1 150 207 (1961) und 1 185 598 (1965); *J. chem. Engng. Data* **8**, 164 (1963) und **9**, 502 (1964).

Allen genannten Untersuchungen ist jedoch eine zum Teil recht hohe Temperatur gemeinsam (500–800°C). Unsere Bemühungen waren aber von Anfang an auf ein tiefschmelzendes System gerichtet, um die erheblichen Korrosionsprobleme zu verringern. Dem  $\text{AlBr}_3$  gaben wir gegenüber dem  $\text{AlCl}_3$  den Vorzug, da sein Schmelzpunkt noch *ca.* 100° tiefer liegt, und vor allem, weil es einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck besitzt, so daß es nicht in zugeschmolzenen Ampullen gehandhabt werden muß.

#### DAS SYSTEM $\text{AlBr}_3$ -KBr

Dieses System wurde schon häufig untersucht.<sup>(4,5)</sup> Da  $\text{AlBr}_3$  im festen wie im flüssigen Zustand ein Molekülgitter besitzt, weist es einen sehr niedrigen Schmelz- und Siedepunkt auf (Fp. 97.1°C, Kp. 255°C). Trotz einer sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten (DK = 2.9<sup>(6)</sup>) besitzt das geschmolzene  $\text{AlBr}_3$  sehr gute Lösungseigenschaften auch für ausgesprochen ionische Salze.<sup>(7)</sup> Der Grund dafür ist seine große Fähigkeit zur Komplexbildung. So findet bei der Zugabe von Halogenionen zu Aluminiumhalogenidschmelzen eine schrittweise Komplexbildung nach folgenden Reaktionen statt:<sup>(8)</sup>



Während das reine  $\text{AlBr}_3$  den elektrischen Strom praktisch nicht leitet ( $\kappa = 0.09 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 195°C<sup>(9)</sup>), besitzt ein äquimolares Gemisch  $\text{AlBr}_3$ -KBr bereits eine spezifische Leitfähigkeit, die in der Größenordnung einer wäßrigen KBr-Lösung liegt.<sup>(7)</sup>

Wie eine ganze Reihe anderer binärer Salzsysteme, welche ein Aluminiumhalogenid als Komponente enthalten, zeigt auch das System  $\text{AlBr}_3$ -KBr ein Gebiet zweier unmischbarer Phasen im flüssigen Zustand.<sup>(4,10-12)</sup> Flüssige Unmischbarkeit kann in einem Zweikomponentensystem bekanntlich immer dann auftreten, wenn die Partner sich in ihrer Polarität sehr stark unterscheiden.<sup>(13)</sup> Dabei ist u.a. das Verhältnis der Ionenradien von großem Einfluß:  $\text{AlBr}_3$  mischt sich mit LiBr in allen Verhältnissen, mit NaBr tritt bereits ein Bereich von Unmischbarkeit auf, der einen kritischen Punkt bei 232°C besitzt. Im System  $\text{AlBr}_3$ -KBr jedoch existieren beide Phasen nebeneinander bei allen Temperaturen bis zum Siedepunkt.

Nach KENDALL *et al.*<sup>(4)</sup> wird durch das Gebiet der Unmischbarkeit gerade ein Maximum der Schmelzpunktskurve verdeckt, welches einer Verbindung unbestimmter Zusammensetzung  $x\text{AlBr}_3 \cdot y\text{KBr}$  entsprechen würde. Nach BELJAEV<sup>(13)</sup> besitzt jedoch in einem derartigen System eine der beiden Phasen praktisch die Zusammensetzung der Komplexverbindung. Die Zusammensetzungen der beiden Phasen sind

- (4) J. KENDALL, E. D. CRITTENDEN and H. K. MILLER, *J. Am. chem. Soc.* **45**, 963 (1923).  
 (5) E. YA. GORENBEIN and E. E. KRIS, *J. gen. Chem. U.S.S.R.* **19**, 1451 (1949).  
 (6) W. A. PLOTNIKOW, I. A. SHEKA and Z. A. YANKELEVICH, *J. gen. Chem. U.S.S.R.* **9**, 868 (1939).  
 (7) B. A. ISBEKOW and W. A. PLOTNIKOW, *Z. anorg. allg. Chem.* **71**, 328 (1921).  
 (8) H. A. ØYE and D. M. GRUEN, *Inorg. Chem.* **3**, 836 (1964).  
 (9) W. BILTZ and A. VOIGT, *Z. anorg. allg. Chem.* **126**, 39 (1923).  
 (10) J. E. RICCI, in: *Molten Salt Chemistry* (Edited by M. BLANDER) p. 326. Interscience, New York (1964).  
 (11) A. J. SHOR, ORNL-P-707 (1964).  
 (12) Ann. Progr. Rep. ORNL-3629, p. 42 (Mai 1964).  
 (13) I. N. BELJAEV, *Russ. Chem. Rev.* **29**, 428 (1960).

0,4 und 22,1 Mol-% KBr bei 98,1°C (KENDALL), bei höheren Temperaturen engt sich der Bereich etwas ein (0,5 und 19,1 Mol-% KBr bei 220°C nach unseren Messungen). Demnach sollte die Komplexverbindung etwa die Zusammensetzung  $7\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{KBr}$  haben.

Die leichtere Phase ist dabei die KBr-arme, die schwerere die KBr-reiche. Die Veränderung der Dichte mit der Zusammensetzung wurde schon wiederholt gemessen.<sup>(5,7,14)</sup> Sie steigt mit zunehmendem KBr-Gehalt:

Zusammensetzung (Gew. % KBr)	0	11·93	19·01
Dichte bei 100°C (g/cms)	2·656 <sup>(14)</sup>	2·803 <sup>(7)</sup>	2·830 <sup>(7)</sup>

Aus der Schmelzpunktskurve lassen sich Maxima entnehmen bei 33 und 50 Mol-% KBr, die den Verbindungen  $2\text{AlBr}_3 \cdot \text{KBr}$  und  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{KBr}$  entsprechen. Beide bilden Eutektika miteinander und mit den reinen Komponenten, die zum Teil schwer erkennbar sind, da sie in nächster Nähe der tiefer schmelzenden Verbindung liegen, was bei Systemen mit großen Schmelzpunktsunterschieden die Regel ist.<sup>(15)</sup> Das Zustandsdiagramm wurde in Abb. 1 nach den Daten von KENDALL konstruiert.

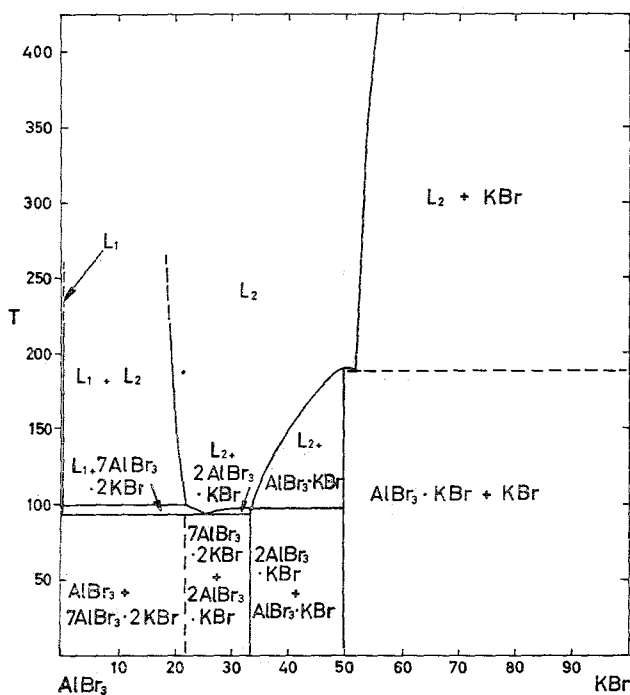


ABB. 1.—Ausschnitt aus dem Phasendiagramm  $\text{AlBr}_3$ -KBr.  
Abszisse: T, Temperatur in Grad Celsius,  
Ordinate: KBr-Gehalt in Molprozent.

<sup>(14)</sup> D. J. SHURAWLEW, *J. phys. Chem. Moskau* **10**, 325 (1937), zitiert in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Bd., 2. Teil, p. 193 (1960).

<sup>(15)</sup> W. FISCHER and A. SIMON, *Z. anorg. allg. Chem.* **306**, 1 (1960).

Infolge ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften sollten die beiden unmischbaren Phasen auch Unterschiede in ihrem Lösungsverhalten aufweisen, sie sollten sich also zu Trennungen verwenden lassen.

### EXPERIMENTELLES

#### Appatur

Die Versuche wurden in einem Gefäß aus Pyrex-Glas vorgenommen, das es gestattete, unter Luftausschluß zu arbeiten, sowie Schmelzproben mit Glasfritten zu nehmen (Abb. 2). Die Heizung

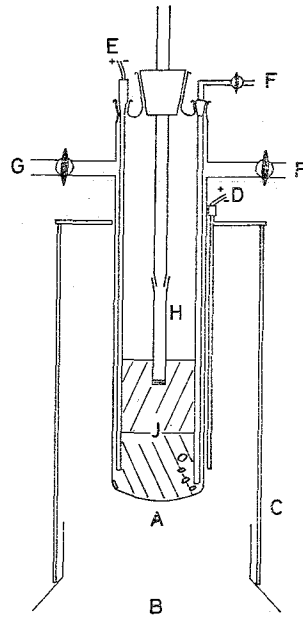


ABB. 2.—Reaktionsgefäß für Salzschnelzen.

- A Gefäß aus Pyrex-Glas
- B Luftheizung (Spiegelbrenner)
- C Isoliermantel
- D Regelthermoclement
- E Meßthermoclement
- F Gaseinleitung
- G Gasableitung
- H Proberöhrchen mit Fritte
- I Salzschnelze.

erfolgte in einem Luftbad über einem Spiegelbrenner mit aufgesetztem Isoliermantel welcher optische Beobachtung durch einen Schlitz ermöglichte. Kontrollmessungen entlang der Schmelzhöhe ergaben eine Temperaturkonstanz von  $\pm 3^\circ$ . Mit dieser einfachen Heizanordnung können Temperaturen bis etwa  $400^\circ\text{C}$  erreicht werden. Das Inertgas (Stickstoff oder Argon) diente gleichzeitig als Mittel zum innigen Durchmischen der Schmelze: während der Equilibrierung wurde ein kräftiger, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  gut getrockneter Gasstrom durch die Schmelze geleitet. Daß auf diese Weise auch Spuren von Wasser ferngehalten werden, zeigte sich daran, daß die Schmelzen völlig klar und durchsichtig blieben, während sich sonst eine Trübung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen eingestellt hätte. Als Equilibrierungsdauer bei den Verteilungsversuchen wurde jeweils 1 Stunde angenommen, was ausreichend ist, wie durch Kontrollmessungen sichergestellt wurde. Vor der Probenahme wurde  $\sim 30$  Minuten gewartet, um eine gute Phasentrennung zu erreichen. Dazu wurde der Inertgasstrom durch den Gasraum über die

Schmelze geleitet. Durch Verwendung von Fritten der Porosität G4 oder G3, in einigen wenigen Fällen besonders hoher Viskosität der Schmelze auch G2, wurde Sorge dafür getragen, daß nicht unlösliche Bestandteile bei der Probenahme mitangesaugt wurden.

#### Substanzen

$\text{AlBr}_3$  wurde aus den Elementen hergestellt<sup>(16)</sup> und durch Destillation gereinigt. Es lag dann als farblose Substanz vor.  $\text{UO}_2$  war ein nuklearreines Präparat von Merck.  $\text{UCl}_4$  wurde aus  $\text{UO}_2$  durch Chlorierung hergestellt und durch Sublimation gereinigt.<sup>(17)</sup> Alle anderen Halogenide waren Handelspräparate, soweit erhältlich p.a.-Substanzen. Sie wurden jeweils sorgfältig getrocknet, falls Hydrolyse zu befürchten war, im  $\text{HCl}$ -Strom.

#### Analysen

Der Kalium- und Aluminiumgehalt der Schmelzproben wurde gravimetrisch ausgewogen nach der Kalignost- bzw. Oxichinolin-Methode. Ebenfalls gravimetrisch wurde Nb als  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bestimmt. Uran wurde mit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie analysiert, Molybdän photometrisch mit Phenylhydrazin.<sup>(18)</sup> Alle anderen Elemente, deren Verteilungsverhalten untersucht wurde, waren radioaktiv markiert und zwar mit folgenden Nukliden:  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Ba}^{133}$ ,  $\text{Ce}^{144}$ ,  $\text{Nd}^{147}$ ,  $\text{Fe}^{59}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Ag}^{110m}$ ,  $\text{Hf}^{181}$ ,  $\text{Ru}^{106}$ ,  $\text{Ta}^{182}$ ,  $\text{Te}^{125m}$ . Die Gamma-Aktivität der Proben wurde am Bohrlochkristall ausgemessen, im Fall von Gemischen mit einem 400-Kanal-Impulshöhenanalysator.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Auflösung von $\text{UO}_2$ in der homogenen Schmelze

Daß Uranoxyde in Aluminium-Kaliumchloridschmelzen löslich sind, ist schon bekannt. So lösen sich  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  nach MOORE<sup>(3)</sup> in einer äquimolaren  $\text{AlCl}_3$ - $\text{KCl}$  Mischung bei 700–750°C glatt innerhalb kurzer Zeit. Nach LUNGAGNANI *et al.*<sup>(19)</sup> löst sich  $\text{UO}_3$  bei 200°C leicht in  $\text{AlCl}_3$ -reichen Mischungen und im äquimolaren Gemisch: im ersten Fall soll unter Chlorentwicklung Reduktion zu einer fünfwertigen Uranspezies stattfinden, im zweiten Fall entsteht Uranylchlorid; der Sauerstoff wird in beiden Fällen von  $\text{AlCl}_3$  gebunden unter Bildung von  $\text{AlOCl}_2^-$ . Wir verfolgten die Zeitabhängigkeit der Auflösung von  $\text{UO}_2$  Pulver in drei Schmelzen verschiedener Zusammensetzung durch Bestimmung der Zunahme des Urangehalts. Die Temperatur betrug 180°C, nur bei der  $\text{KBr}$ -reichen Mischung (53 Mol-%) wurde wegen der Erhöhung des Schmelzpunkts bei 400°C gearbeitet. Rein qualitativ läßt sich aus den erhaltenen Kurven (Abb. 3) folgendes ablesen: reines  $\text{AlBr}_3$  (Kurve I) löst bei 180°C besser als die 30 Mol-% ige  $\text{KBr}$ -Mischung (Kurve II). Erhöhung der Temperatur überkompensiert aber die Verringerung der  $\text{AlBr}_3$ -Konzentration: die Mischung mit 53 Mol-%  $\text{KBr}$  hat bei 400°C bereits nach 2 Std. über 90% des eingesetzten  $\text{UO}_2$  gelöst.

Die Schmelzen sind dunkelgrün gefärbt, was für das Vorliegen von  $\text{U(IV)}$ -Ionen spricht, die jedoch sicherlich komplex gebunden sind. Da diese Komplexe noch nicht endgültig aufgeklärt sind, kann der Ablauf der Reaktion noch nicht mit Sicherheit formuliert werden. Aus spektrophotometrischen Arbeiten anderer Autoren können lediglich einige Schlüsse gezogen werden: nach MORREY<sup>(20)</sup> handelt es sich bei Lösungen von  $\text{UCl}_4$  in  $\text{KCl}$ -reichen  $\text{AlCl}_3$ -Schmelzen um den Hexachlorokomplex  $\text{UCl}_6^{-2}$ . Am Äquivalenzpunkt  $\text{AlCl}_3$ - $\text{KCl}$  liegt  $\text{UCl}_4$  vor, welches unlöslich ist.

<sup>(16)</sup> G. BRAUER, *Handbuch der präp. anorg. Chemie* 1. Bd., p. 722. Stuttgart (1960).

<sup>(17)</sup> H. PARTHEY, *Nukleonik* 7, 473 (1965).

<sup>(18)</sup> G. H. AYRES and B. L. TUFFLY, *Analyt. Chem.* 23, 304 (1951).

<sup>(19)</sup> V. LUNGAGNANI, S. PIZZINI and G. STERNHEIM, *Eur.* 1943. e (1964).

<sup>(20)</sup> J. R. MORREY, *Inorg. Chem.* 2, 163 (1963).

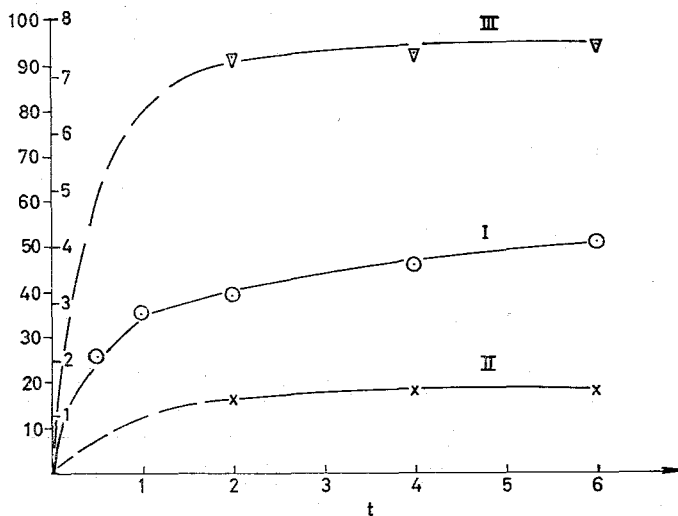


ABB. 3.—Die Auflösung von  $\text{UO}_2$  in  $\text{AlBr}_3$ .

Abszisse:  $t$ , Zeit in Stunden;

Ordinate: Linke Skala: Gelöster Bruchteil des eingesetzten  $\text{UO}_2$  in Gew. Prozent

Rechte Skala: Urangehalt der Lösung in Gew. Prozent

I  $180^\circ\text{C}$ , reines  $\text{AlBr}_3$

II  $180^\circ\text{C}$ , 30 Molprozent  $\text{KBr}$

III  $400^\circ\text{C}$ , 53 Molprozent  $\text{KBr}$ .

Über die Natur der Komplexe im Bereich mit Halogen-Unterschub herrscht dagegen keinerlei Klarheit. Aus spektrophotometrischen Messungen an Lösungen von verschiedenen Übergangsmetallionen in  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$ - $\text{KCl}$  Gemischen wurden lediglich Vermutungen angestellt über das Vorhandensein von oktaedrischen Komplexen wie  $\text{M}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2^{(8)}$  oder  $\text{U}(\text{AlCl}_4)_6^{-2(20)}$  und von tetraedrischen Komplexen wie  $\text{U}(\text{AlCl}_4)_4^{(20)}$  oder  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2^{(21)}$

#### Löslichkeit von $\text{BaBr}_2$ in der homogenen Schmelze

MOORE<sup>(22)</sup> beobachtete bei seinen Versuchen zur Reduktion von  $\text{UCl}_3$ , das in  $\text{AlCl}_3$ - $\text{KCl}$  Schmelzen wechselnder Zusammensetzung gelöst war, eine extreme Unlöslichkeit beim Molverhältnis  $\text{K}/\text{Al} = 1$ . Ob dieses Lösungsverhalten allgemein auch für andere Halogenide gilt, wollten wir für einen Fall ( $\text{BaBr}_2$ ) genauer untersuchen.

Zu einem Gemisch von  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{BaBr}_2$  wurden steigende Mengen  $\text{KBr}$  zugegeben und jeweils nach einstündigem Mischen Proben entnommen. Das Molverhältnis  $\text{K}/\text{Al} = 1$  konnte nur wenig überschritten werden, da dann bei der Versuchstemperatur ( $220^\circ\text{C}$ ) die Schmelze erstarrte. Die Resultate sind in Abb. 4 dargestellt. Während KENDALL<sup>(4)</sup> bei Temperaturen über  $270^\circ\text{C}$  eine beträchtliche Komplexbildung von  $\text{BaBr}_2$  mit  $\text{AlBr}_3$  feststellte, berichten ISBEKOW und PLOTNIKOW,<sup>(7)</sup> daß sich  $\text{BaBr}_2$  bei Temperaturen unter  $260^\circ\text{C}$  fast gar nicht in  $\text{AlBr}_3$  löse. Wir finden bei  $220^\circ\text{C}$  eine Löslichkeit von 0,14 Gew.-%. In der  $\text{KBr}$ -haltigen Schmelze mit  $\text{AlBr}_3$ -Überschub ist die Löslichkeit jedoch gut, das gesamte eingesetzte  $\text{BaBr}_2$  befindet sich in Lösung.

<sup>(21)</sup> D. M. GRUEN and H. A. ØYE, *Inorg. Chem.* **4**, 1173 (1965).

<sup>(22)</sup> R. H. MOORE, *Inorg. Chem.* **3**, 1738 (1964).



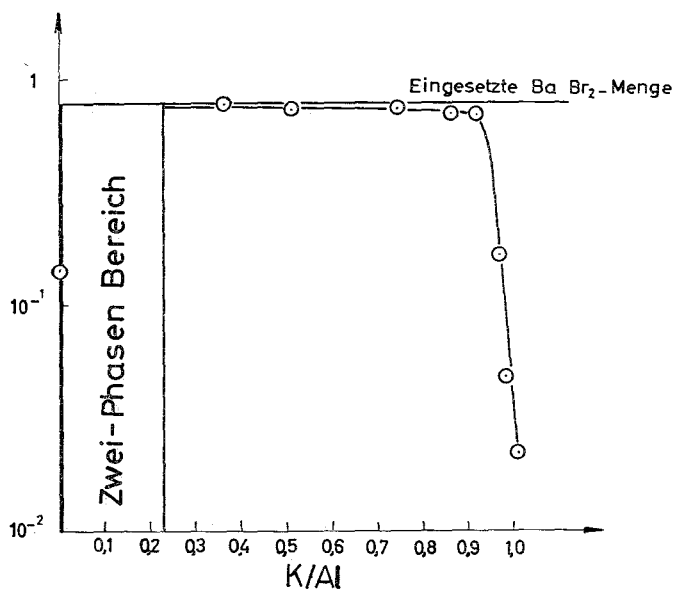


ABB. 4.—Die Löslichkeit von BaBr<sub>2</sub> in AlBr<sub>3</sub>-KBr Schmelzen bei 220°C.  
Abszisse: Atomverhältnis K/Al der Schmelze;  
Ordinate: BaBr<sub>2</sub>-Gehalt der Schmelze in Gew. Prozent.

Kurz vor Erreichen der äquimolaren Mischung sinkt jedoch die Löslichkeit rapide bis unter die Erfassungsgrenze der Analysenmethode ab. Die Beendigung der Fähigkeit des AlBr<sub>3</sub> zur Komplexbildung mit Erreichen des AlBr<sub>4</sub>-Ions wird hier augenfällig.

#### *Verteilung verschiedener Elemente zwischen den unmischbaren flüssigen Phasen*

Da die schwerere, KBr-reiche Phase bei 220°C 19,1 Mol-% KBr, die leichtere 0,4 Mol-% enthält, mußten ~9 Mol-% KBr zum AlBr<sub>3</sub> gegeben werden, um ein Mengenverhältnis der Phasen von etwa 1:1 zu erhalten. Das zu verteilende Halogenid befand sich im allgemeinen in einer Konzentration von 0,5-bis 1 Gew.% in der Schmelze. In einigen Fällen wurde dabei schon die Löslichkeitsgrenze überschritten. Sonst waren die Schmelzen klar und mehr oder weniger gefärbt. Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind in der Tabelle aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von Doppelproben bei jeweils zwei Versuchen. Der Fehler, der in erster Linie durch die Probenahmetechnik bestimmt wird, liegt bei höchstens  $\pm 10$  Prozent.

Versucht man, eine Systematik in den erhaltenen Verteilungskoeffizienten zu erkennen, so fällt sofort auf, daß die ausgesprochen ionischen Salze wie CsBr und BaBr<sub>2</sub> sehr hohe Werte besitzen, d.h. die KBr-reiche Phase bevorzugen. Sie steuern ihre Halogenionen zur Komplexbildung des AlBr<sub>3</sub> bei wie das KBr, was bei höheren Konzentrationen auch an der Veränderung des Mengenverhältnisses der beiden Phasen zu erkennen ist. Salze mit ausgesprochenem Molekülgitter dagegen wie MoCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> bevorzugen die obere, nicht polare Phase, in der die sich vermutlich ohne Dissoziation lösen.

Interessant ist, daß sich bei Auftragung des  $\log K_d$  über der freien Bildungsenergie

TABELLE 1.—VERTEILUNGSVERHALTEN EINIGER HALOGENIDE IN DEN UNMISCHBAREN FLÜSSIGEN PHASEN DES SYSTEMS  $\text{AlBr}_3$ - $\text{KBr}$  BEI  $200^\circ\text{C}$ 

Halogenid	Gesamt Konzentration (Gew. Prozent)	Verteilungskoeffizient $K_d^*$
CsBr	1,0	56,6
AgCl	0,94	14,9
BaBr <sub>2</sub>	1,02	49,0
CoCl <sub>2</sub>	1,11	2,0
CeCl <sub>3</sub>	0,11	15,1
NdCl <sub>3</sub>	1,0	11,6
FeCl <sub>3</sub>	0,5	6,3
RuCl <sub>3</sub>	0,48	3,0†
UCl <sub>4</sub>	1,16	4,0
ZrCl <sub>4</sub>	0,55	0,45
TeCl <sub>4</sub>	0,57	5,4†
TaCl <sub>5</sub>	0,5	0,91
NbCl <sub>5</sub>	1,0	1,93
MoCl <sub>5</sub>	0,66	0,70†

$$* K_d = \frac{\text{Konz. (spez. Aktiv. od. Gew. Prozent), KBr-reiche Phase}}{\text{Konz. (spez. Aktiv. od. Gew. Prozent), AlBr}_3\text{-Phase}}$$

† Unvollständige Auflösung.

der betreffenden Halogenide pro Grammatom Halogen<sup>(23)</sup> ein größerer Teil der Punkte angenähert durch eine durch den Nullpunkt der Abszisse laufende Gerade verbinden läßt (Abb. 5). Da nach PAULING<sup>(24)</sup> die freie Bildungsenergie ganz roh gleich dem ionischen Bindungsanteil in Prozent ist, würde ein solch einfacher Zusammenhang nicht überraschen, wenn es sich bei der Auflösung in der Schmelze um ionische Reaktionen handelt. Nach der Definition des Verteilungskoeffizienten ist ja  $\log a_1/a_2 = (\mu_1^0 - \mu_2^0)/RT$ , wobei  $\mu^0$  das chemische Potential des gelösten Stoffes darstellt und  $a$  die Aktivität.

Die restlichen Punkte gehören möglicherweise anderen, verschieden geneigten Geraden an. Die verschiedene Neigung wäre dann vielleicht verschiedenen Reaktionstypen in den beiden Phasen (Dissoziation, Komplexbildung verschiedener Art) zuzuordnen. Da über diese Reaktionen jedoch bisher, wie oben bemerkt, nur vorläufige Aussagen gemacht werden können, erscheint der Versuch einer Deutung der Ergebnisse verfrüht.

Überblickt man die einzelnen Verteilungskoeffizienten, die sich immerhin über zwei Zehnerpotenzen erstrecken, hinsichtlich möglicher Trenneffekte, so ist sofort klar, daß sich die ausgesprochen ionischen Salze wie CsCl, BaCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub> gut von den kovalenten Verbindungen wie ZrCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> trennen lassen müssen. Außerdem bieten sich einige interessante Möglichkeiten an, deren Trennfaktoren\* zwar ungünstiger liegen, doch nicht so ungünstig, als daß sie nicht bei Mehrstufenverfahren ausgenutzt werden könnten, etwa Nb-Zr (Trennfaktor 4,3) oder Nb-Ta (Trennfaktor 2,1).

\* Trennfaktor = Quotient aus zwei Verteilungskoeffizienten.

<sup>(23)</sup> A. GLASSNER, ANL-5750 (1959).

<sup>(24)</sup> L. PAULING, in: *Die Natur der chemischen Bindung*, p. 95. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962).

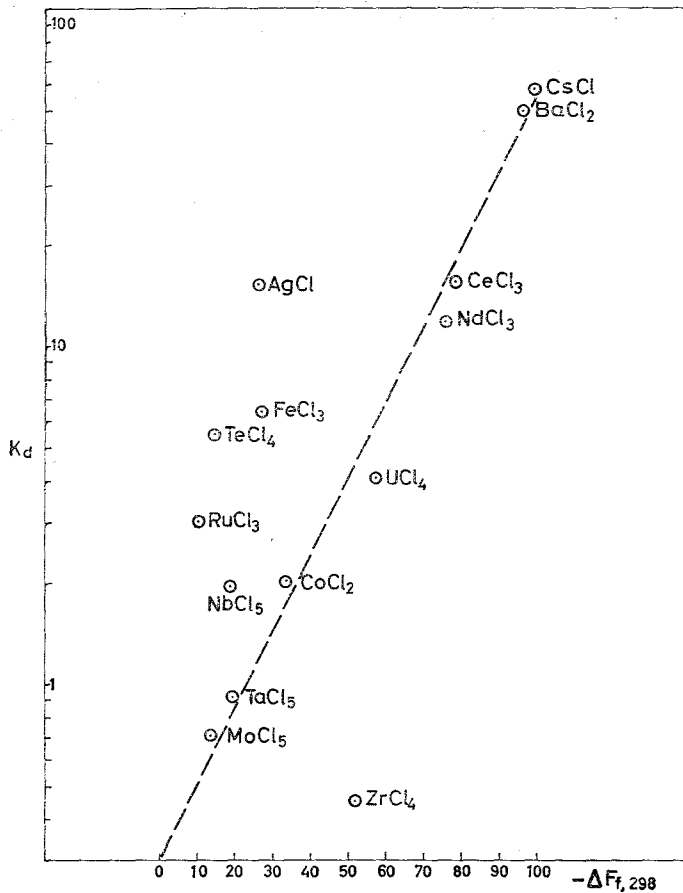


ABB. 5.—Der Zusammenhang des Verteilungskoeffizienten mit der freien Bildungsenergie.  
 Abszisse:  $-\Delta F_{f,298}$ , freie Bildungsenergie in kcal/g-Atom Cl;  
 Ordinate:  $K_d$ , Verteilungskoeffizient.

Die Trennung Zr-Nb wurde auch bestätigt bei Verteilungsversuchen mit einer Probe von bestrahltem  $\text{UO}_2$ -Pulver. Während die Verteilung von  $\text{Ce}^{144}$  und  $\text{Ru}^{103}$  unabhängig davon, ob mit oder ohne Träger gearbeitet wurde, gut mit den bei den Einzelbestimmungen erhaltenen  $K_d$ -Werten übereinstimmte (Ce: 17,5; Ru: 2,95) und  $\text{Cs}^{137}$  wegen seiner verhältnismäßig geringen Aktivität in der  $\text{AlBr}_3$ -Phase nicht mehr nachweisbar war, ergab sich für Zr,  $\text{Nb}^{95}$  ein Verteilungskoeffizient von 1,44. Wartete man die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts Zr-Nb in den getrennten Phasen ab, so näherte sich der Verteilungskoeffizient dem des  $\text{ZrCl}_4$  (mit  $\text{Hf}^{181}$  markiert). Die verhältnismäßig schlechte Übereinstimmung ist dabei nicht weiter überraschend (0,70 gegenüber 0,45), liegt doch das Spalt-Zr in bestrahlten  $\text{UO}_2$  als Oxyd vor, welches in  $\text{AlBr}_3$  wahrscheinlich zum Oxybromid halogeniert wird. Dasselbe trifft für Nb zu: Aus der Gesamtverteilung von 1,44 und der Zr-Verteilung von 0,70 errechnet sich unter Berücksichtigung der im radioaktiven Gleichgewicht vorliegenden Zr- und Nb-Mengen eine Nb-Verteilung von 2,90 (statt 1,93).

Zusammenfassend kann aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse gesagt werden: die unmischbaren Phasen im System  $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  bieten die Möglichkeit, verschiedene Kationen voneinander zu trennen. Bei einigen dieser Trennungen kann auch vom oxydischen Zustand ausgegangen werden wie etwa bei neutronenbestrahltem  $\text{UO}_2$ . Da sich die Trennonoperationen infolge des tief schmelzenden Mediums in relativ niedrigen Temperaturbereichen bewegen, dürfte eine mehrstufige Durchführung auf nicht zu große Schwierigkeiten stoßen.