

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

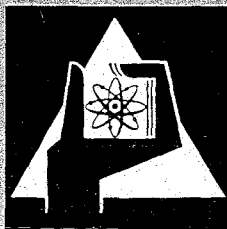
Februar 1967

KFK 556

Institut für Heiße Chemie

Anwendung des Zonenschmelzens zur Reinigung von bestrahlten Kernbrennstoffen

R. v. Ammon



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Anwendung des Zonenschmelzens zur Reinigung von bestrahlten Kernbrennstoffen

REINHARD V. AMMON

Institut für Heiße Chemie, Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Eingegangen am 25. Mai 1966

Zusammenfassung. Es werden Ergebnisse von Versuchen beschrieben, die die Reinigung des Kernbrennstoffs UCl_4 von Spaltprodukten und anderen Verunreinigungen zum Ziele hatten.

In allen Fällen reicherte sich die Verunreinigung in der Schmelze an und wanderte zum Ende der Probe. Die Trennfaktoren liegen nach 20 Zonendurchgängen und einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 10 mm/h zwischen $c/c_0 = 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ und zwar in der Reihenfolge: $RuCl_3 < BaCl_2 < CsCl < CeCl_3 < NaCl < ZrCl_4$. Trägerfreie tracer-Konzentrationen verhalten sich dabei genauso wie Makrokonzentrationen von 0,1–1 Gew.-%.

Das Eutektikum UCl_4 -KCl (44 Mol-% UCl_4) läßt sich mit wesentlich weniger Erfolg zonenreinigen. Die erzielten Trennfaktoren bei vergleichbaren Bedingungen liegen durchweg um 1–2, im Falle des $RuCl_3$ sogar um drei Größenordnungen ungünstiger. Als einzige Verbindung reichert sich hier $ZrCl_4$ im Kristallisat an, jedoch nicht als Spaltprodukt in trägerfreier tracer-Konzentration.

Abstract. Results of experiments are presented whose aim was the purification of the potential nuclear fuel UCl_4 from fission products and other impurities.

In all cases the impurity distributed strongly towards the molten zone, thus moving towards the end of the sample. After 20 passes at a velocity of 10 mm/h separation factors were obtained between $c/c_0 = 10^{-4}$ and $5 \cdot 10^{-2}$ in the following order: $RuCl_3 < BaCl_2 < CsCl < CeCl_3 < NaCl < ZrCl_4$. Tracer concentrations show the same behavior as higher concentrations (0.1–1 weight-percent).

Zone refining of the UCl_4 -KCl eutectic (44 mole-percent UCl_4) yields less favorable results. Separation factors under comparable conditions are smaller by 1–2, for $RuCl_3$ even 3 orders of magnitude. $ZrCl_4$ is the only compound distributing towards the solid phase, but only if present in macro-concentrations.

Einleitung

Im Zuge der Entwicklung neuer nicht-wäßriger Verfahren zur Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe werden alle nur denkbaren chemischen Trennmethode auf ihre Verwendbarkeit untersucht. So nimmt es nicht Wunder, daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, auch das Zonenschmelzen, das ja große Erfolge bei der Feinreinigung von Metallen errungen hat [1], zur Reinigung der Metalle Uran [2–5], Thorium [6, 7] und Plutonium [8] von den Spaltprodukten und anderen Verunreinigungen heranzuziehen.

Obwohl in den letzten Jahren das Interesse an metallischen Kernbrennstoffen immer mehr zugunsten von nichtmetallischen zurückging, befaßten sich unseres Wissens in jüngster Zeit nur sehr wenige Arbeiten mit dem Zonenschmelzen von Uranverbindungen: LENZI [9] reinigte mit Erfolg Uranylнитrat-Hydrat von geringen Verunreinigungen an Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na und Ni. Amerikanische Autoren in Oak Ridge [10, 11] untersuchten das Kristallisationsverhalten der Schmelze des Molten Salt Reactor Experiment ($LiF \cdot BeF_2 \cdot ZrF_4 \cdot UF_4$, 66-28-5-1 Mol-%) beim Zonenschmelzen, wobei sie keine sehr gute Abtrennung der Spaltprodukte der Lanthanidengruppe erzielten.

In unserem Labor besteht seit einiger Zeit Interesse an den Chloriden des Urans [12]. Zwar ist bekannt, daß eine Trennung der Spaltprodukte vom Uran über die Gasphase durch Vakuum-Sublimation gut möglich ist [13], doch erschien uns eine Alternativmethode auf dem Wege über die Schmelzphase interessant. Aus

diesem Grund untersuchten wir das Zonenschmelzverhalten von UCl_4 näher.

Experimentelles

Apparatur

Für unsere Versuche benützten wir eine einfache Zonenschmelzapparatur, bestehend aus 10 Heizwicklungen und 10 Kühlblöcken in abwechselnder Reihenfolge. Die Kühlblöcke aus Kupfer werden durch Kontakt mit einer wasserdurchflossenen Kupferbasis auf niedrigerer Temperatur gehalten. Durch Regelung von Heizstrom und Kühlwassertemperatur können so bis zu 10 scharf getrennte Schmelzzonen von 5–20 mm Breite in einem 30 cm langen Schmelzling erzeugt werden.

Die Substanz (20–30 g) war in Quarz- oder Pyrexglasröhrchen von 8 mm Durchmesser unter getrocknetem Stickstoff eingeschmolzen worden. Wir hatten keine Schwierigkeiten damit, daß die Röhrchen beim wiederholten Aufschmelzen und Erstarren der Probe zerplatzten, wie es beim Zonenschmelzen von anderen anorganischen Salzen wie LiJ [14] oder Silberhalogeniden [15] beobachtet wurde. Offenbar benetzen die Schmelzen die Glaswand nicht.

Die Apparatur war um etwa 30° aus der Horizontalen geneigt, da so ein Materialtransport und ein Auseinanderlaufen des Schmelzlingsanfangs vermieden wurde.

Der Antrieb erfolgte mit einem regelbaren Getriebemotor. Der Schmelzling wurde im allgemeinen,

Tabelle 1. Zonenreinigung von UCl_4

Verunreinigung	Anfangskonz. (Gew.-%)	n (Anzahl der Zonendurchgänge)	Geschw. f (mm/h)	Trennfaktor (c/c_0)
NaCl	0,85	20	10	$3,7 \cdot 10^{-2}$
CsCl	0,50	20	10	$3,2 \cdot 10^{-3}$
BaCl ₂	0,65	20	10	$1,5 \cdot 10^{-3}$
CeCl ₃	1,55	20	10	$1,5 \cdot 10^{-2}$
¹⁴¹ Ce	tracer	20	10	$1,3 \cdot 10^{-2}$
RuCl ₃	1,6	20	10	$2,0 \cdot 10^{-4}$
¹⁰³ Ru	tracer	20	10	$2,0 \cdot 10^{-4}$
ZrCl ₄	1,0	20	10	$5,4 \cdot 10^{-2}$
⁹⁵ Zr-Nb	tracer	20	10	$8,1 \cdot 10^{-2}$

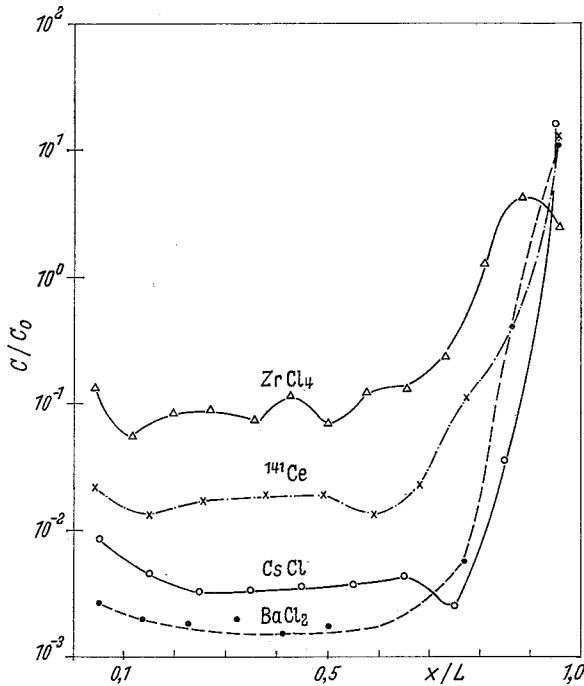


Abb. 1. Typische Konzentrationsverteilung von Verunreinigungen in UCl_4 -Schmelzlingen nach 20 Zonendurchgängen bei 10 mm/h. Abszisse: x/L , Bruchteil der Schmelzlingslänge. Ordinate: c/c_0 , Gewichtsverhältnis der Konzentration nach dem Zonenschmelzen zu Anfangskonzentration.
 Δ ZrCl₄, Anfangskonzentration 1,0 Gew.-%;
 \times ¹⁴¹Ce, tracer-Konzentration; \circ CsCl, Anfangskonzentration 0,5 Gew.-%;
 \bullet BaCl₂, Anfangskonzentration 0,65 Gew.-%

Tabelle 2. Binäre Eutektika des UCl_4

System	UCl_4 -Gehalt (Mol.-%)	Fp. (°C)	Trennfaktor (c/c_0)	Lit.
UCl_4 -CsCl	58	370 ± 5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	[18]
UCl_4 -NaCl	47	370 ± 5	$3,7 \cdot 10^{-2}$	[18]
UCl_4 -BaCl ₂	58	434	$1,5 \cdot 10^{-3}$	[19]

falls nicht anders vermerkt, mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/h bewegt, da dabei der Trenneffekt im Vergleich zum Zeitaufwand am günstigsten war.

Substanzen

UCl_4 wurde dargestellt durch Chlorieren von UO_2 mit einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch und durch Sublimation gereinigt [12].

Der Dampfdruck von UCl_4 beim Schmelzpunkt ($590 \pm 1^\circ C$) beträgt bereits $19,5 \pm 1$ Torr [16]. Es konnte jedoch während des Zonenschmelzens nur eine geringe Sublimation von UCl_4 festgestellt werden, so daß angenommen werden darf, daß der hierdurch entstandene Trenneffekt verschwindend gering ist.

Bei den Chloriden, mit denen das UCl_4 durch inniges Verreiben in einer Trockenbox versetzt wurde, handelte es sich um p. a. Substanzen, die vorher im HCl- oder Chlorgasstrom sorgfältig getrocknet worden waren. Das Gemisch wurde dann in das Quarzröhrchen gefüllt und — unter scharf getrocknetem Stickstoff — zu einem Barren verschmolzen.

Analysen

Zur groben Feststellung des Grades einer erzielten Trennung wurde das Substanzröhrchen der Länge nach an einem geeignet abgeschirmten Szintillationsmeßkopf zur Messung der Gamma-Aktivität vorbeigezogen. Zur genaueren Bestimmung wurde das Röhrchen jedoch zerschnitten, um Substanzproben entlang dem Barren zu entnehmen. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgte dann folgendermaßen: Uran spektrophotometrisch nach der Thioglykolatmethode [17]; die spezifische Gamma-Aktivität der Nuklide ²²Na, ¹³⁷Cs, ¹³³Ba, ¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr-Nb, ¹⁰³Ru, ¹³¹I und ¹⁴⁰Ba-La, die als tracer zugegeben oder durch Bestrahlung von UCl_4 -Proben erzeugt worden waren, wurde an einem 400 Kanal-Impulshöhenanalysator der Fa. Ridl gemessen.

Ergebnisse

I. Zonenschmelzen von UCl_4

Die Verunreinigung war in Konzentrationen von 0,5—1,6 Gewichts-Prozent im UCl_4 enthalten. In einem Versuch, bei dem das UCl_4 mit einer Probe von bestrahltem UCl_4 versetzt war, waren die Spaltprodukte jedoch nur in tracer-Konzentrationen vorhanden (Bestrahlungsdosis: $4,32 \cdot 10^{17}$ n/cm²; Abklingzeit 2 Monate).

Nach dem Durchgang von 20 Zonen durch einen Schmelzling, was bei der verwendeten Geschwindigkeit von 10 mm/h ca. 4 Tage beanspruchte, hatte sich die Verunreinigung in allen Fällen weitgehend am Schmelzlingsende angesammelt, sie war also mit der Zone gewandert.

Im einzelnen ergaben sich die Trennfaktoren, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind. Einige charakteristische Zonenschmelzkurven sind in Abb. 1 abgebildet, wobei der Trennfaktor c/c_0 (Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration am Beginn des Schmelzlings) über der Barrenlänge aufgetragen ist, angefangen von dem Ende, in das die Zonen hineinwanderten. Die Erfassungsgrenze für die einzelnen Nuklide liegt etwa bei einem Verhältnis $c/c_0 = 2 \cdot 10^{-4}$, d. h. der Trennfaktor für RuCl₃ dürfte noch besser als dieser angegebene Wert sein. Ungenau sind auch die Werte für CeCl₃ bzw. ¹⁴¹Ce, da die Gamma-Energien des ¹⁴¹Ce (130 keV) und ¹⁴¹Ce (150 keV), die zur Analyse herangezogen wurden, von den Gamma-Energien des ²³⁵U (140, 190 keV) überdeckt werden.

Daß sich die untersuchten Halogenide in der UCl_4 -Schmelze anreichern, entspricht den Erwartungen, da alle binären Systeme des UCl_4 , soweit sie in der Literatur beschrieben sind, wie z. B. NaCl- UCl_4 [18], CsCl- UCl_4 [18] und BaCl₂- UCl_4 [19] durch recht niedrig schmelzende Eutektika charakterisiert sind. Es ist wohl anzunehmen, daß der Trenneffekt um so besser ist, je steiler die Schmelzpunktkurve zwischen reinem UCl_4 und dem nächstliegenden Eutektikum ist, je tiefer also der Schmelzpunkt des Eutektikums und je höher sein UCl_4 -Gehalt liegen. Nach Tabelle 2 trifft

dies jedoch nur teilweise zu. Zwar wird CsCl deutlich besser als NaCl abgetrennt, aber nicht besser als BaCl₂, wie nach dem höher schmelzenden Eutektikum UCl₄-BaCl₂ zu erwarten gewesen wäre.

Unter den anderen untersuchten Halogeniden ist die ausgezeichnete Abtrennung des RuCl₃ erstaunlich. Da über das betreffende Zustandsdiagramm keine Angaben vorliegen, kann hierfür noch keine Erklärung gegeben werden.

Erwähnt sei ferner die größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung der Ergebnisse für Makro- und tracer-Konzentrationen bei den Spaltprodukten Ce, Zr-Nb und Ru. Trotz des Konzentrationsunterschieds von mehreren Zehnerpotenzen ist der relative Anteil der Verunreinigung an der auskristallisierenden reinen Verbindung in beiden Fällen offenbar der gleiche. Es ist anzunehmen, daß dies nicht mehr der Fall ist, wenn die Verunreinigungskonzentration 1 Gew.-% wesentlich überschreitet.

Viele der erhaltenen Zonenschmelzkurven zeigen kurz vor dem Schmelzlingsanfang oder -ende eine, wenn auch geringfügige Umkehr des Verlaufs der Verunreinigungskonzentration. Dieser Effekt wurde zwar häufig beobachtet, ist aber nicht reproduzierbar und nicht auf bestimmte Substanzen beschränkt. Er wird deshalb auf apparativ bedingte Unregelmäßigkeiten beim Schmelzvorgang an den Schmelzlingsenden zurückgeführt.

II. Zonenschmelzen des Eutektikums UCl₄-KCl

Eutektika müssen beim Zonenschmelzen in unveränderter Zusammensetzung kristallisieren [20], sie verhalten sich also wie reine Verbindungen. Französische Autoren bestätigten dies durch die Reinigung des Eutektikums KNO₃-Pb(NO₃)₂ [21].

Um in den Vorteil des Arbeitens bei niedrigeren Temperaturen zu kommen, untersuchten wir die Möglichkeit der Reinigung des Eutektikums UCl₄-KCl (Fp. 330° C bei 44 Mol.-% UCl₄ [22], Abb. 2).

1. Trennung von UCl₄-KCl-Gemischen verschiedener Konzentration. In zwei Versuchen konnten wir bestätigen, daß sich beim Zonenschmelzen die beiden Eutektika bei 25 und 44 Mol.-% UCl₄ genauso verhalten wie die reinen Verbindungen UCl₄ und KCl. In Abb. 3 ist zu sehen, daß die UCl₄-Konzentrationen am Schmelzlingsbeginn und -ende jeweils den Extrempunkten zustreben, die rechts und links von einer Ausgangsmischung liegen: so reichert sich bei Versuch a) (12,5 Mol.-% = 42,2 Gew.-% UCl₄) an der Stelle des Zoneneintritts die reine Verbindung KCl an, am anderen Ende das Eutektikum bei 25 Mol.-% (≅ 62,9 Gew.-%) und bei Versuch b) (72 Mol.-% = 92,9 Gew.-% UCl₄) am Beginn reines UCl₄, am Ende des Eutektikum bei 44 Mol.-% (≅ 80,6 Gew.-%). Der theoretisch mögliche Endzustand wird zwar nur im Versuch b) annähernd erreicht, in keinem Fall wird er aber überschritten.

Aus diesen Versuchen wird auch ersichtlich, daß es allgemein schwierig ist, Substanzgemische in größeren Konzentrationen durch Zonenschmelzen voneinander zu trennen. Die Stärke der Zonenschmelzmethode wird also die Feinreinigung bleiben.

2. Reinigung des Eutektikums. Wie bei der UCl₄-Reinigung wurden verschiedene Halogenide in kleinen Konzentrationen (0,1—0,5 Gew.-% bzw. Spaltpro-

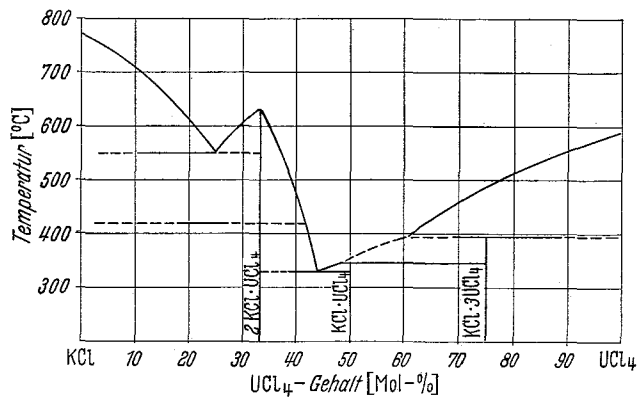


Abb. 2. Das Zustandsdiagramm UCl₄-KCl, nach [22]. Abszisse: UCl₄-Gehalt in Mol.-%; Ordinate: Temperatur in °C

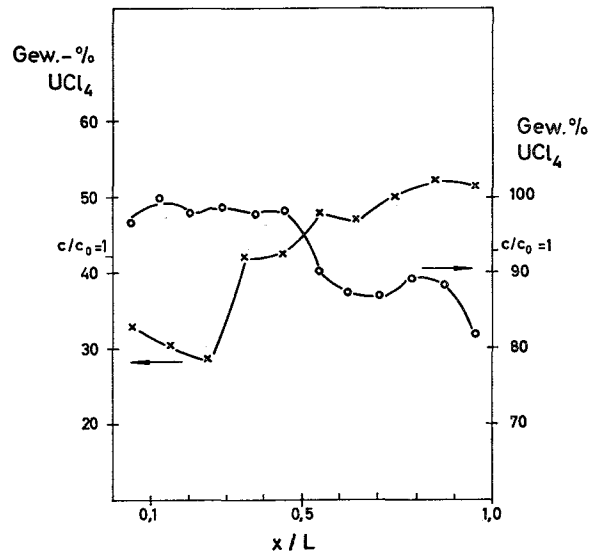


Abb. 3. Konzentrationsverteilung in UCl₄-KCl-Gemischen verschiedener Zusammensetzung nach dem Zonenschmelzen. Abszisse: x/L, Bruchteil der Schmelzlingslänge. Ordinate: Gew.-% UCl₄. Linke Skala: Versuch a) × Ausgangsgemisch: 12,5 Mol.-% (= 42,2 Gew.-%) UCl₄; n = 10, f = 10 mm/h. Rechte Skala: Versuch b) ○ Ausgangsgemisch: 72,1 Mol.-% (= 92,95 Gew.-%) UCl₄; n = 20, f = 10 mm/h

Tabelle 3. Zonenreinigung des Eutektikums UCl₄-KCl

Verunreinigung	Anfangskonz. (Gew.-%)	n (Anzahl der Zonendurchgänge)	Geschw. f (mm/h)	Trennfaktor (c/c ₀)
NaCl	0,1	20	18	8,0 · 10 ⁻²
CsCl	0,1	20	10	0,14
BaCl ₂	0,3	20	10	9,0 · 10 ⁻²
	0,5	10	2,5	2,5 · 10 ⁻²
¹⁴⁰ Ba-La	tracer	20	10	6,0 · 10 ⁻²
CeCl ₃	0,2	20	10	0,10
¹⁴¹ Ce	tracer	20	10	2,5 · 10 ⁻²
	tracer	10	2,5	6,0 · 10 ⁻³
RuCl ₃	0,15	20	10	0,12
¹⁰³ Ru	tracer	20	10	0,10
	tracer	10	2,5	2,6 · 10 ⁻²
ZrCl ₄	0,15	20	10	1,56
⁹⁵ Zr-Nb	tracer	20	10	0,63
	tracer	10	2,5	0,25

dukte in tracer-Mengen) zum eutektischen Gemisch gegeben. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Daß sich die eutektische Zusammensetzung des Grundgemisches über den Rahmen der Erwartungen hinaus nicht veränderte, wurde durch Uran-Analysen sichergestellt und ist anhand eines Beispiels in Abb. 4 gezeigt. Natürlich muß der

Uran-Gehalt an dem Barrenende, an dem sich die Verunreinigung anreichert, etwas abnehmen. Bei den geringen Verunreinigungskonzentrationen macht sich der Effekt in den Analysenergebnissen jedoch kaum bemerkbar.

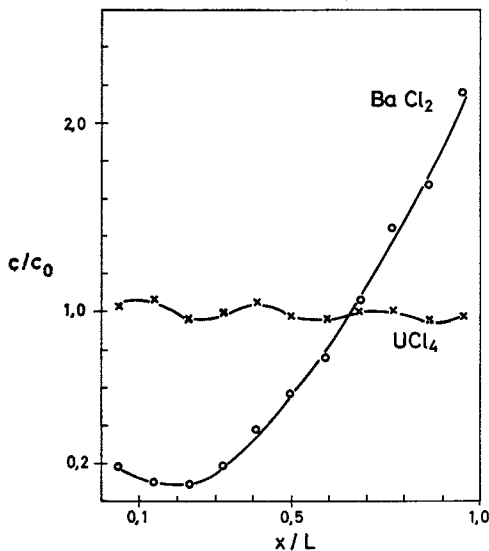


Abb. 4. Konzentrationsverteilung in einem eutektischen Gemisch aus UCl_4 und KCl mit 0,3 Gew.-% $BaCl_2$ -Gehalt nach 20 Zonendurchgängen bei 10 mm/h. Abszisse: x/L , Bruchteil der Schmelzlingslänge; Ordinate: c/c_0 , Gewichtsverhältnis von End- zu Anfangskonzentration

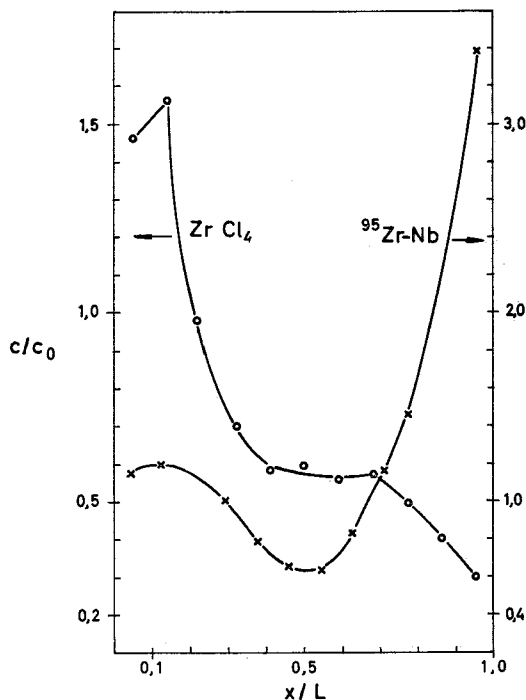


Abb. 5. Konzentrationsverteilung von $ZrCl_4$ (0,15 Gew.-%) und trägerfreiem Spalt- ^{95}Zr , Nb im eutektischen UCl_4 - KCl -Gemisch nach je 20 Zonendurchgängen bei 10 mm/h

Im einzelnen lassen sich folgende Aussagen machen:

a) Die Trennfaktoren sind wesentlich schlechter als die beim Zonenschmelzen von reinem UCl_4 erzielten. Nach dem dort Gesagten ist dies ohne weiteres verständlich: der Temperaturunterschied zwischen dem an sich schon tief schmelzenden Eutektikum und dem nächst tiefer schmelzenden ternären Eutektikum aus UCl_4 , KCl und dem Halogenid der Verunreinigung kann natürlich nicht so groß sein wie der Temperatur-sprung vom reinen UCl_4 zum binären Eutektikum.

Über ternäre, UCl_4 enthaltende Eutektika ist fast nichts bekannt. In Oak Ridge durchgeführte Untersuchungen [23, 24] ergaben lediglich, daß im System KCl - $LiCl$ - UCl_4 in der Nähe des binären Eutektikums KCl - UCl_4 ein ternäres Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von ca. $275^\circ C$ existieren müsse. Immerhin wäre das für $LiCl$ noch ein Schmelzpunktunterschied von 55° auf ein kleines Konzentrationsgefälle. Ganz ähnlich soll sich das System $NaCl$ - $LiCl$ - UCl_4 verhalten.

b) Beim Verringern der Kristallisationsgeschwindigkeit von 10 auf 2,5 mm/h verbessert sich der Trennfaktor zwar (z.B. $c/c_0 = 0,025$ für $BaCl_2$ bei 10 Durchgängen und 2,5 mm/h gegenüber 0,09 bei 20 Durchgängen und 10 mm/h), bleibt jedoch noch in derselben Größenordnung. Es handelt sich um einen Faktor von 2–4.

c) Alle Verunreinigungen reichern sich in der Schmelze an bis auf $ZrCl_4$, welches zum Schmelzlingskopf wandert, sich also im Kristallinat anreichert (Abb. 5). Hier liegt also keine Eutektikumsbildung vor, sondern möglicherweise Mischkristallbildung mit UCl_4 . Dies kann jedoch nur vermutet werden, da über das entsprechende Zustandsdiagramm keine Angaben existieren.

d) Beim Versuch mit Spalt- ^{95}Zr - Nb im tracer-Maßstab geht dieser Effekt jedoch verloren (Abb. 5). Die Anreicherung in der Schmelze zeigt, daß die bei der kurzen Bestrahlungszeit erzeugten äußerst geringen Spaltproduktmengen (ca. 10^{10} Atome $^{95}Zr/g$) noch nicht zu einer Kristallkeimbildung ausreichen, oder aber, daß das Spalt-Zirkon gar nicht als Tetrachlorid vorliegt und sich deshalb anders verhält.

Die anderen Spaltprodukte ^{103}Ru , ^{140}Ba - La und ^{141}Ce verhalten sich wieder genauso wie die entsprechenden makroskopischen Halogenide. Allein trägerfreies ^{141}Ce scheint etwas besser abgetrennt zu werden als Gewichtsmengen $CeCl_3$.

Schlußbetrachtungen

UCl_4 kann durch mehrmaliges Zonenschmelzen sehr gut von den Spaltprodukten gereinigt werden. Der Zeitaufwand dafür ist erträglich, da schon mittlere Kristallisationsgeschwindigkeiten genügen. Bei der großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des UCl_4 kommen dabei die Vorteile des Zonenschmelzverfahrens (schonende Behandlung unter Luftausschluß in zugeschmolzenen Quarzgefäßen) besonders zur Geltung.

Das Eutektikum UCl_4 - KCl läßt sich bei erträglichen Wanderungsgeschwindigkeiten wegen der geringeren Trennfaktoren weniger gut zum Abtrennen von Spaltprodukten verwenden. Um die Trennung entscheidend zu verbessern, müßten die Kristallisationsgeschwindigkeiten so klein gehalten werden, daß sich eine praktische Durchführung schon allein aus Zeitgründen verbietet.

Herrn Prof. BAUMGÄRTNER danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit.

Den Herren L. FINSTERWALDER und A. KNOBLOCH bin ich Dank schuldig für den Entwurf und Bau der Zonenschmelz-apparatur.

Literatur: [1] PFANN, W. G.: Zone melting. New York: John Wiley & Sons 1958. — [2] ANTIL, J. E.: Nuclear Power 2, 155 (1956). — [3] ALBERT, P., O. DIMITROV, J. LEHERICQY et G. CHAUDRON: Compt. rend. 244, 965 (1957). — [4] ANTIL,

- J. E., E. BARNES, and M. GARDNER: AERE-M/R 1985 (1956). — [5] WHITMAN, C. J., V. COMPTON, and R. B. HOLDEN: J. Electrochem. Soc. **104**, 240 (1957). — [6] BURCH, R. D., and C. T. YOUNG: NAA-SR-1735 (1957). — [7] GARIN-BONNET, A., H. FARAGGI, J. ERLEER et J. F. PETTE: Mém. sci. ser. mét. **56**, 14 (1959). — [8] TATE, R. E., and R. W. ANDERSON: Extractive and Physical metallurgy of plutonium and its alloys (W. D. WILKINSON, ed.), p. 231. New York: Intersc. Publ. 1960. — [9] LENZI, M.: CEA-2310 (1963). — [10] SINGH, A. J., R. G. ROSS, and R. E. THOMA: ORNL-3658 (1965). — [11] BRUNTON, G. D., H. L. HEMPHILL, R. G. ROSS, A. J. SINGH, and R. E. THOMA: ORNL-3789 (1965), p. 8, 10. — [12] PARTHEY, H.: Nukleonik **7** (8), 473 (1965). — [13] PARTHEY, H.: Nukleonik (im Druck). — [14] PIZZARELLO, F.: J. Phys. Chem. **63**, 1785 (1959). — [15] MOSER, F., D. C. BURNHAM, and H. H. TIPPINS: J. Appl. Phys. **32** (1), 48 (1961). — [16] OXLEY, M.: Combinaisons chlorées de l'uranium p. 147, in: PAUL PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, tome XV, Deuxième Fascicule. Paris: Masson & Cie. 1961. — [17] DAVENPORT jr. W. H., and P. F. THOMASON: Anal. Chem. **21** (9), 1093 (1949). — [18] BARTON, C. J., A. B. WILKERSON, and W. R. GRIMES: ORNL-2548 (1959). — [19] KURODA, T., and T. SUZUKI: J. Electrochem. Soc. Japan **26** (7-9), E 140 (1958). — [20] SCHILDKNECHT, H.: Zonenschmelzen, S. 172. Weinheim-Bergstr.: Verlag Chemie 1964. — [21] SÜE, P., J. PAULY, et A. NOUAILLE: Bull. soc. chim. France **5**, 593 (1958). — [22] BARTON, C. J., A. B. WILKERSON, T. N. McVAY, R. J. SHEIL, and W. R. GRIMES: ORNL-2548 (1959). — [23] SHEIL, R. J., and C. J. BARTON: ORNL-1556 (1953), p. 42. — [24] BARTON, C. J., and S. A. BOYER: ORNL-1649 (1953).

REINHARD v. AMMON
Institut für Heiße Chemie
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
7500 Karlsruhe